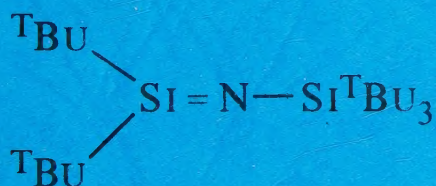


SILANIMINE UND SILANONE
ERZEUGUNG, STABILISIERUNG
UND REAKTIVITÄT
ZUR KENNTNIS
DES STABILEN SILANIMINS



Klaus Schurz

Disbui. München

1988

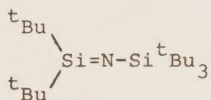




Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554823_0001

Silanimine und Silanone
Erzeugung, Stabilisierung und Reaktivität
Zur Kenntnis des stabilen Silanimins



Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Klaus Schurz
München

1988

1. Berichterstatter: Prof.Dr.N. Wiberg

2. Berichterstatter: Prof.Dr.H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 17.3.1988

Meinen Eltern

Die Experimente zu vorliegender Arbeit wurden von Juli 1982 bis Juni 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof.Dr.N.Wiberg

durchgeführt, dem ich für seine wertvollen wissenschaftlichen Anregungen und stets freundliche Förderung sehr herzlich danke.

Ebenfalls danken möchte ich meinen Mitstreitern Dr.O.Schieda, Dr.H.Köpf, Dr.G.Wagner, Dr.P.Karampatses, Dr.C.K.Kim, E.Kühnel, M.Link, H.Schuster und Frl. H.S.Hwang, die mir im Forschungsalltag mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ein besonders herzliches Dankeschön gebührt meinem Kollegen und Freund Dr.C.Fischer, der für große und auch etwas weniger weltbewegende Probleme immer ein offenes Ohr hatte. Mit seiner Erfahrung und seinem Rat war er mir jederzeit eine große Hilfe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die zeitweilige finanzielle Unterstützung meiner Arbeiten.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

R	Organylrest
X	funktioneller Rest
Me	Methyl
Et	Ethyl
i _{Pr}	iso-Propyl
t _{Bu}	tert.-Butyl
Et ₂ O	Ether
THF	Tetrahydrofuran
M	Alkalimetall
RT	Raumtemperatur
ÖV	Ölpumpenvakuum
HV	Hochvakuum
Smp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
Zers.	Zersetzung
Lsm.	Lösungsmittel
Δ	Wärmezufuhr
M _r	relative Molkülmasse
m/z	relative Masseneinheiten
m [*]	metastabiler peak
rel.Int.	relative Intensität
Lit.	Literatur
Kap.	Kapitel

Inhaltsübersicht

Seite

A.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B.	Allgemeiner Teil	6
1	Das instabile Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und seine Donoraddukte	6
1.1	Darstellung	6
1.2	Struktur und Bindungsverhältnisse	12
1.3	Thermolyse	19
1.4	Reaktivität	22
1.4.1	Insertionsreaktionen	23
1.4.2	En-Reaktionen	27
1.4.3	(2+2)-Cycloadditionen	30
1.4.4	(2+3)-Cycloadditionen	32
1.4.5	(2+4)-Cycloadditionen	33
1.5.	Diskussion der Ergebnisse	35
2.	Das metastabile Silanimin $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und seine Donoraddukte	37
2.1	Das Silanimin $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$	37
2.1.1	Darstellung	37
2.1.2	Charakterisierung	38
2.1.2.1	Struktur	38
2.1.2.2	NMR-Spektrum	41
2.1.2.3	IR-Spektrum	45
2.1.3.	Thermolyse	47
2.1.4.	Reaktivität	48
2.1.4.1	Insertionsreaktionen	48
2.1.4.2	En-Reaktionen	51



	Seite
2.1.4.3 (2+2)-Cycloadditionen	52
2.1.4.4 (2+3)-Cycloadditionen	53
2.1.4.5 (2+4)-Cycloadditionen	56
2.2 Die Silaniminaddukte $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$	56
2.2.1 Darstellung	56
2.2.2 Charakterisierung	58
2.2.2.1 Strukturen	58
2.2.2.2 Bindungsverhältnisse	60
2.2.2.3 NMR-Spektrum	61
2.2.3 Thermolyse	63
2.2.4 Reaktivität	63
2.2.4.1 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit N_2O	63
2.2.4.2 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit NMe_2Et	65
2.3 Diskussion der Ergebnisse	67
3. Erzeugung und Nachweis der instabilen Silanone $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ und $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$	69
3.1 Reaktionen von Silenen mit Aldehyden und Ketonen	69
3.1.1 Einleitung	69
3.1.2 Bildung und Zerfall von Oxasilacyclobutanen. - Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und $\text{PhHC}=\text{O}$	70
3.1.3 Bildung und Zerfall von Oxaazasilacyclobutanen	77
3.1.3.1 Reaktionen von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und $\text{PhHC}=\text{O}$	77
3.1.3.2 Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	78
3.1.4 Diskussion der Ergebnisse	81
3.2 Reaktionen von Silenen mit N_2O	84
3.2.1 Einleitung	84

	Seite
3.2.2 Bildung und Zerfall eines Oxadiazasilacyclopentens. - Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit N_2O	85
3.2.3 Bildung und Zerfall von Oxatriazasilacyclopenten	87
3.2.3.1 Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O	87
3.2.3.2 Reaktionen von $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O	92
3.2.4 Diskussion der Ergebnisse	94
 C. Experimenteller Teil	 96
 1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden	 96
1.1 Arbeitsmethoden	96
1.2 Meßmethoden	96
1.3 Analysenmethoden	98
 2. Ausgangssubstanzen	 98
2.1 Handelspräparate	98
2.2 Literaturpräparate	98
2.3 Darstellung von Ausgangsverbindungen	99
2.3.1 Darstellung von $\text{Me}_2\text{SiH}-\text{O}-\text{SiEt}_3$	99
2.3.2 Darstellung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNHLi}$	101
2.3.3 Darstellung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Bu_2O	101
2.3.4 Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiNLiSi}^t\text{Bu}_3$	102
2.3.5 Darstellung von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	103

3. Beschreibung der Versuche

Versuch		Seite
1	Thermolyse des 1-Aza-2-silacyclobutans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Et_2O bei 100°C in Gegenwart von 2-Methyl-1.3-butadien (Isopren)	105
2	Thermolyse des 1-Aza-2-silacyclobutans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Et_2O bei 100°C in Gegenwart von trans-1.3-Pentadien(trans-Pi- perylene)	109
3	Thermolyse des 1-Aza-2-silacyclobutans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Et_2O bei 100°C in Gegenwart von cis-1.3-Pentadien(cis-Pi- perylene)	112
4	Thermolyse des Silaoxetans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ $\times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in C_6D_6 in Gegenwart von $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	113
5	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit n-BuLi in Pentan	114
6	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$ mit Me_3SiCl in C_6H_6	115
7	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit n-BuLi in THF. - Versuch der LiF-Abspaltung in Gegenwart von Me_3SiCl	116
8	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit n-BuLi in Pentan im Verhältnis 1:1	117
9	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit n-BuLi in Pentan im Verhältnis 1:2	120
10	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit n-BuLi (1:1) in Pentan in Gegenwart von $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (1:10)	121
11	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit n-BuLi in THF im Verhältnis 1:1	122
12	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit MeLi in THF im Verhältnis 1:1	124

Versuch		Seite
13	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ mit MeLi in THF bei RT im Verhältnis 1:1	125
14	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit MeLi in Et_2O im Verhältnis 1:1	126
15	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit n-BuLi in Et_2O in Gegenwart von 10 Äquivalenten THF	127
16	Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in Et_2O	128
17	Verhalten der Verbindungen $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ und $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ beim Abziehen des Lösungsmittels Et_2O bei RT/ÖV	130
18	Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Toluol- d_8	131
19	Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Et_2O	132
20	Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 115°C	133
21	Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ in Pentan und Toluol- d_8 in Gegenwart von 2 Äquivalenten Et_2O	134
22	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ mit anderen Donoren (THF, NMe_2Et , NEt_3)	136
23	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ mit 2.3-Dimethyl-1.3-butadien (DMB)	137
24	Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	138
25	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ mit 12-Krone-4 in THF im Verhältnis 1:2. - Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	140
26	Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in C_6D_6	141
27	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit NMe_2Et	141

Versuch	Seite
28 Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$	142
29 Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ in C_6D_6	144
30 Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ in NEt_3	145
31 Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in NEt_3	145
32 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ mit NMe_2Et	146
33 Umsetzung des Silaniminaddukts $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ mit Hexamethylbenzol (C_6Me_6)	147
34 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ mit 2.3-Dimethyl-1.3-butadien (DMB)	148
35 Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit $n\text{-BuLi}$ in Et_2O in Gegenwart von 10 Äquivalenten NMe_2Et	149
36 Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6D_6 in Gegenwart von 2 Äquivalenten NMe_2Et . - Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$	150
37 Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ in NMe_2Et	151
38 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit $(\text{MeEtNCH}_2)_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ im Verhältnis 1:1. - Darstellung von $(\text{MeEtN})\text{HC}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$	153
39 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit H_2O im Verhältnis 2:1	155
40 Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O in Gegenwart von H_2O (2:1)	157
41 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit H_2O im Überschuß	158

Versuch		Seite
42	Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O in Gegenwart eines Über- schusses H_2O	159
43	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit EtOH	160
44	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 2.3-Dimethyl-1.3-butadien (DMB)	162
45	Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 in Gegenwart von $\text{Et}_2\text{C}=\text{O}$	163
46	Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit MeLi in THF bei -60°C	163
47-49	Darstellung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	165
47	Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times 2$ THF in Pentan	165
48	Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in Benzol	168
49	Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in Pentan	169
50	Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit NMe_2Et	170
51	Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit MeOH	172
52	Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit H_2O im Überschuß	173
53	Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit H_2O im Verhältnis 2:1	175
54	Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit ${}^t\text{Bu}_2\text{SiOH}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	178

Versuch	Seite
55 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit HNMe_3Cl . - Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	179
56 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit Propen bzw. 2.3-Dimethyl-1.3-butadien	180
57 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit Aceton	182
58 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit Methylvinylether	183
59 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	185
60 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ mit MeOH	186
61 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ mit Aceton	187
62 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NMe_2Et	188
63 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NMe_2Et mit THF	189
64 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NMe_2Et mit MeOH	190
65 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ durch Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ mit $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Bu_2O	190
66 Thermolyse von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in C_6D_6 bzw. Et_2O bzw. ohne Lösungsmittel	192
67 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit THF	196
68 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit NEt_3 . - Versuch der Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NEt_3	196
69 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit MeOH	197
70 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit Aceton	197
71 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit Isobuten im Verhältnis 1:2	199

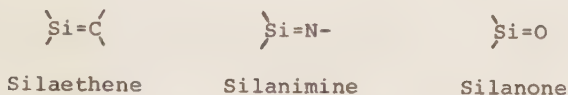
Versuch		Seite
72	Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit Isobuten als Lösungsmittel	200
73	Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit 1.3-Butadien in C_6D_6	204
74	Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{PhHC}=\text{O}$	205
75	Thermolyse von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{PhHC}=\text{O}$ in C_6D_6 bei 100°C in Gegenwart von Aceton	208
76	Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$	209
77	Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$	211
78	Vergleichende Versuche zur Lewisbasizität der Donoren NEt_3 , $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und NMe_2Et bezüglich der Lewis-säure $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$	212
79	Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ x 2 THF mit N_2O in Gegenwart von $t\text{Bu}_3\text{SiCl}$.	213
80	Thermolyse von $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O in Gegenwart von $\text{PhHC}=\text{O}$	214
81	Thermolyse des Silaoxetans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ x $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in C_6H_6	217
82	Thermolyse des Silaoxetans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ x $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ohne Lösungsmittel	218
83	Thermolyse des Silaoxetans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ x $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Et_3SiH	220
84	Thermolyse des 1-Aza-2-silacyclobutans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ x $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Et_2O bei 90°C bzw. 150°C sowie in Et_3SiH bei 150°C in Gegenwart von 3 Äquivalenten N_2O	222
85	Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 bei 80°C in Gegenwart von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	223

Versuch	Seite
86 Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_3SiH bei 110°C in Gegenwart von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	224
87 Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 bei 150°C in Gegenwart von $^t\text{Bu}_2\text{C}=\text{O}$	225
88 Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 80°C in Gegenwart von 3 Äquivalenten N_2O	226
89 Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 80°C in Gegenwart von 10 Äquivalenten N_2O	227
90 Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 90°C in Gegenwart von 20 Äquivalenten N_2O	228
91a,b Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 90°C in Gegenwart von 3 Äquivalenten N_2O sowie 2 Äquivalenten Et_3SiH bzw. Me_3SiOMe	230
92a,b,c Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei 90°C in Gegenwart von 20 Äqui- valenten N_2O in Et_3SiH bzw. Me_3SiOMe bzw. Me_3SiCl als Solvens	231
93 Umsetzung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in C_6D_6 bei RT	233
94 Umsetzung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Et_2O bei -78°C	234
95 Umsetzung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NMe_2Et mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Et_2O bzw. Et_3SiH bei RT	235
96 Umsetzung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit N_2O in Et_2O bei RT	237

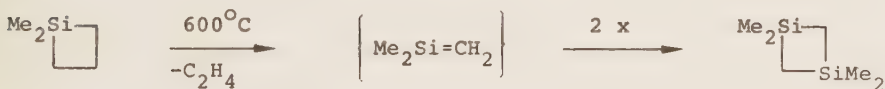
Versuch		Seite
97	Umsetzung des Silaniminadduktes $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit N_2O in C_6D_6 bei RT	239
98	Umsetzung des Silanimins $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O in C_6D_6 bei RT bzw. in Toluol- d_8 bei -78°C	242
99	Umsetzung des Silanimins $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O bei RT im "Fänger" Me_3SiOMe als Lösungsmittel	245
100	Umsetzung des 1-Oxa-3-aza-2.4-disilacyclobutans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ mit H_2O im Verhältnis 2:1	246
D.	Anhang	249
E.	Zusammenfassung der Ergebnisse	259
F.	Literaturverzeichnis	270
	Lebenslauf	275

A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

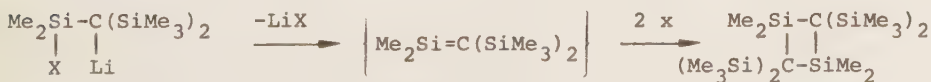
Die Darstellung ungesättigter Siliciumverbindungen ("Silene")
des Typs



mit Silicium der Koordinationszahl 3 zählte lange zu den ungelösten Problemen der Siliciumchemie. Im Jahre 1966 konnte von Gusel'nikov et al.¹⁾ durch Gasphasenpyrolyse von 1.1-Dimethylsilacyclobutan bei 600°C erstmals ein instabiles, rasch dimerisierendes Silaethen als Zwischenstufe erzeugt und durch Reaktanden abgefangen werden.



Da hohe Temperaturen die Auswahl der Silaethenfänger einschränken bzw. die Isolierung thermolabiler Abfangprodukte unmöglich machen, wurde im Arbeitskreis Wiberg eine schonendere Methode zur Erzeugung von Silaethenen gesucht und gefunden. Wie G.Preiner zeigen konnte^{2,3,4,5)}, läßt sich bereits bei tiefen Temperaturen aus $\text{Me}_2\text{SiX}\cdot\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Hal, Tos, usw.}$) durch Eliminierung von LiX das instabile, sich rasch dimerisierende Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in Freiheit setzen und durch Reaktion mit geeigneten Fängern "sichtbar" machen:

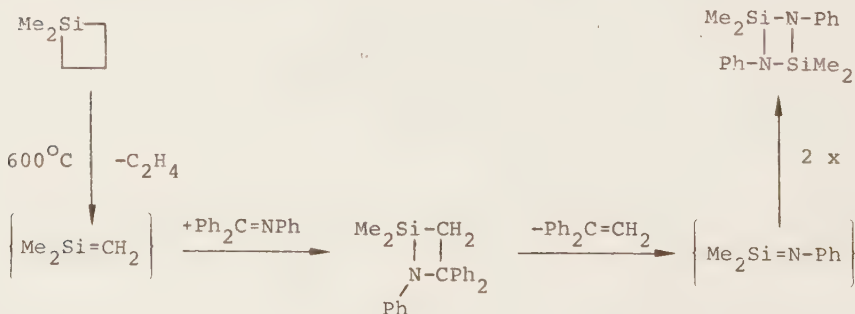


In der Folgezeit gelang es dann G.Wagner^{6,7,8)} nach dieser Methode der "thermischen Salzeliminierung" das unter Normalbedingungen wegen sterischer Abschirmung der Doppelbindung metastabile Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me})$ zu erzeugen:

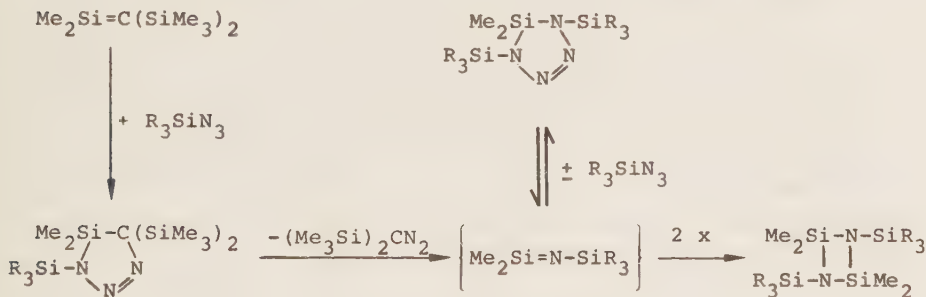


An diesem Silaethen wurde erstmals beobachtet, daß ungesättigte Siliciumverbindungen als Lewis-Säuren Donoren D wie THF oder NMe_3 zu addieren vermögen⁹⁾. Die für Silene stabilisierende Wirkung der Adduktbildung ermöglichte zudem die Isolierung von Addukten instabiler Silene^{10,11)}.

Eine Möglichkeit zur Erzeugung eines instabilen Silanimins wurde im Jahre 1974 erstmals von L.H.Sommer veröffentlicht¹²⁾: die Pyrolyse von 1.1-Dimethylsilacyclobutan in Anwesenheit des Ketimins $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$. Letzteres fängt thermisch erzeugtes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ unter Bildung eines (2+2)-Cycloaddukts ab, welches seinerseits unter den Reaktionsbedingungen unter (2+2)-Cycloreversion in das instabile Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Ph}$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$ zerfällt. Die intermediäre Existenz von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Ph}$ konnte durch Abfangversuche wahrscheinlich gemacht werden; in Abwesenheit von Reaktanden stabilisiert sich das Silanimin unter Bildung des Cyclodimeren.

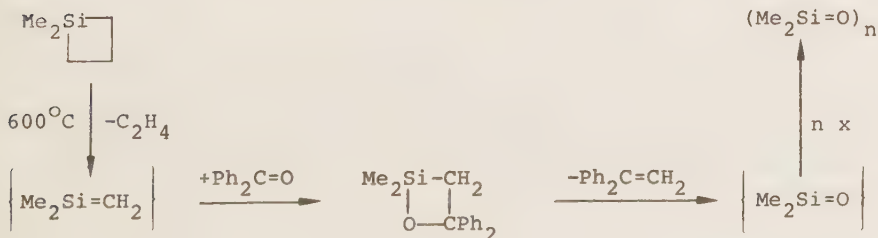


Unter schonenderen Bedingungen konnten G.Preiner¹³⁾ und P.Karampatses^{14,15)} im Arbeitskreis Wiberg durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Silylaziden R_3SiN_3 auf dem Wege über (2+3)-Cycloaddukte instabile, sich dimerisierende Silanimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiR}_3$ erzeugen und nachweisen. Letztere reagieren mit einem Überschuß an eingesetztem Azid R_3SiN_3 unter Bildung von (2+3)-Cycloaddukten, die ihrerseits gute Silanimin-Quellen sind^{15,16)}.



(R = Me, ^tBu, Ph)

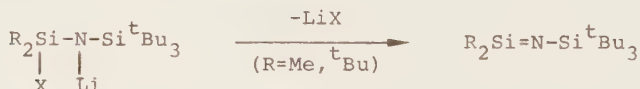
Erstmalige Hinweise auf Silanone erhielten L.H.Sommer et al.⁴⁸⁾ im Jahre 1974 durch Pyrolyse (600°C) von 1.1-Dimethylsilacyclobutan in Gegenwart des Ketons $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, wobei letzteres thermisch erzeugtes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ unter Bildung eines (2+2)-Cycloadduktes abfängt, welches seinerseits unter den Reaktionsbedingungen unter (2+2)-Cycloreversion in das instabile Silanon $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$ zerfällt. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ stabilisiert sich unter Bildung von Cyclopolsiloxanen $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ (n = 3, 4 und größer).



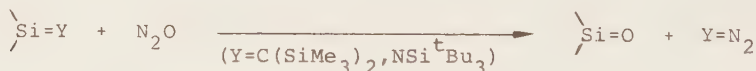
Unter schonenderen Bedingungen erhielt G.Preiner⁵⁾ im Arbeitskreis Wiberg durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bzw. N_2O auf dem Wege über ein (2+2)- bzw. (2+3)-Cycloaddukt das Alken $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. das Diazomethan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}_2$ sowie $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ ($n \geq 3$).

Mir wurde im Rahmen meiner Doktorarbeit die Aufgabe gestellt, zu versuchen, erstmals ein sterisch überladenes und demzufolge bei Normalbedingungen metastabiles Silanimin $\text{Si}=\text{N}$ - darzustellen.

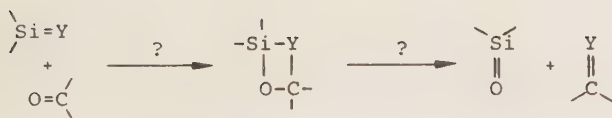
Die sterischen Behinderungen sollten dabei die Dimerisierung des betreffenden Silanimins gerade hemmen, nicht jedoch die "normalen" Silaniminreaktionen unterdrücken. Als Studienobjekte wurden die Silanimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (vgl.Kap.1) und $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (vgl. Kap.2) gewählt, die in Abweichung der von G.Preiner und P.Karampatses ausgearbeiteten Synthesemethoden (s.oben) durch thermische Salzeliminierung gemäß



erzeugt und eigenschaftsmäßig charakterisiert werden sollten. Darüber hinaus sollte überprüft werden, ob sich Silaethene und Silanimine gegenüber N_2O ähnlich wie gegenüber R_3SiN_3 (s.oben) verhalten, d.h. ob sich Silaethene und Silanimine mit N_2O gemäß



in Silanone umwandeln lassen (vgl.Kap.3). In diesem Zusammenhang sollte auch geprüft werden, ob organische Oxoverbindungen wie $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und $\text{PhHC}=\text{O}$ mit Silaethenen bzw. Silaniminen auf Wittig-analogem Wege über (2+2)-Cycloaddukte in Silanone und Ethylene bzw. Ketimine übergehen:



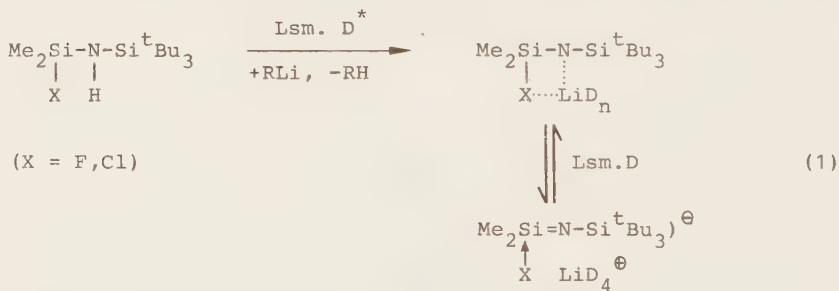
Nur geringe Hoffnung bestand allerdings, ein unter Normalbedingungen metastabiles Silanon $\text{R}_2\text{Si}=\text{O}$ mit sperrigen Resten R (z.B. $\text{R} = {}^t\text{Bu}$) erzeugen zu können, da bei Silanonen - im Gegensatz zu den Silaethenen und Silaniminen - nurmehr ein Doppelbindungspartner, das Si-Atom, sterisch abgeschirmt werden kann. Eine kinetische Stabilisierung von Silanonen durch Addition von Donoren D erschien demgegenüber denkbar und sollte daher ebenfalls untersucht werden.

B. ALLGEMEINER TEIL

1. Das instabile Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und seine Donoraddukte¹¹⁾

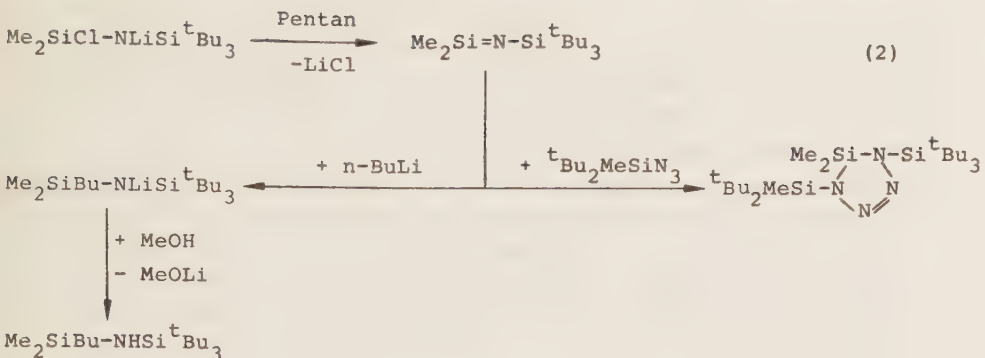
1.1. Darstellung

Die Silylamine $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) lassen sich in den Lösungsmitteln Pentan, Et_2O und THF mit Lithiumorganen RLi ($\text{X} = \text{F}$: $\text{R} = n\text{-Bu}$, Versuche 5,7; $\text{X} = \text{Cl}$: $\text{R} = \text{Me}, n\text{-Bu}$, Versuche 8,9,11,12,13, 14,15,16) leicht in die Silylamide $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{N}(\text{LiD}_n)\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. die Silanimin-Addukte ($\text{X} \rightarrow \text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$) $^\ominus \text{LiD}_4^\oplus$ umwandeln (bzgl. der Verbindungsstrukturen und der Lage des Gleichgewichtes in Gl.1 vgl. Kap.1.2):

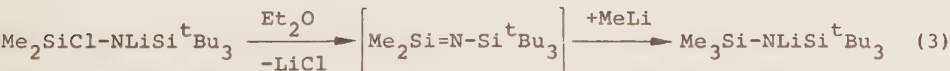


* Lsm. D = Et_2O , THF; bzgl. Pentan s. unten

Während in den Solvenzien Pentan, Et_2O oder THF dargestelltes $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{N}(\text{LiD}_n)\text{Si}^t\text{Bu}_3$ stabil ist, gilt dies nicht für in Pentan bzw. Et_2O dargestelltes $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{N}(\text{LiD}_n)\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (Pentan: D entfällt). Das durch Reaktion von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit $n\text{-BuLi}$ in Pentan nach Gl.1 entstehende Amid $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLSi}^t\text{Bu}_3$ (D entfällt) zersetzt sich nach seiner Bildung augenblicklich in unlösliches LiCl und das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, das sich durch Addition von $n\text{-BuLi}$ unter Bildung von $\text{Me}_2\text{SiBu}-\text{NLSi}^t\text{Bu}_3$ stabilisiert (Gl.2; Versuche 8 u. 9) und durch Protolyse in $\text{Me}_2\text{SiBu}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ sowie LiOH überführt werden kann. Die intermediäre Existenz von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ im Zuge dieser Reaktion läßt sich durch Abfangen des Silanimins mit $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (Bildung eines (2+3)-Cycloadduktes) indirekt nachweisen (Versuch 10).



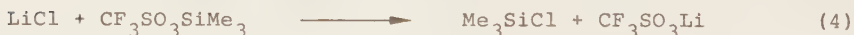
Die Bildung von $\text{Me}_2\text{SiR-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ (z.B. Gl.2) wird dann beobachtet, wenn $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ vergleichsweise langsam durch Metallierung (Gl.1) gebildet wird, aber rasch unter Abspaltung von LiCl in $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ übergeht, das sich unter Addition von n-BuLi stabilisiert. Die Einwirkung von MeLi (nicht jedoch n-BuLi) auf $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ in Et_2O (nicht jedoch in THF) führt noch teilweise zur Bildung von $\text{Me}_3\text{Si-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ (Gl.3; Versuche 12,14).



Offensichtlich erfolgt der H/Li-Austausch (Gl.1) in Lösungsmitteln abnehmender Basizität ($\text{THF} < \text{Et}_2\text{O} < \text{Pentan}$) abnehmend rasch, wobei MeLi langsamer als n-BuLi reagiert, während die Stabilität von $\text{Me}_2\text{SiX-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) bzgl. einer LiX-Eliminierung in Lösungsmitteln zunehmender Basizität d.h. steigendem Lösungsvermögen für LiX ($\text{Pentan} < \text{Et}_2\text{O} < \text{THF}$) wächst, wobei die Fluorverbindung eliminierungsstabiler als die Cl-Verbindung ist. Somit sind die Bedingungen für die Bildung von $\text{Me}_2\text{SiR-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiX-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit RLi für folgende Kombination besonders "günstig": $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{n-Bu}$, Solvens = Pentan.

In analoger Weise wie $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ - dargestellt in Pentan - zerfällt das durch Reaktion von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit n-BuLi in Et_2O nach Gl.1 entstehende Amid $\text{Me}_2\text{SiCl-NLi}(\text{Et}_2\text{O})_n\text{Si}^t\text{Bu}_3$ unter

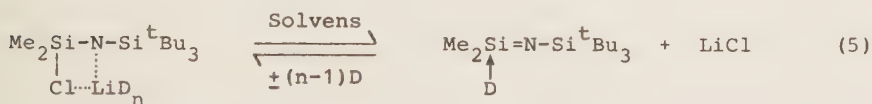
Eliminierung von LiCl (in gelöster sowie ungelöster Form) in das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, welches sich diesmal durch Addition von Et_2O stabilisiert (Bildung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$). Allerdings erfolgt die Abspaltung von LiCl nicht vollständig sondern es setzt sich $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{Et}_2\text{O})_n\text{Si}^t\text{Bu}_3$ im Sinne von Gl.5 mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ und gelöstem sowie ungelöstem LiCl ins Gleichgewicht (%-Anteile vgl. Tab.1; Versuch 16). Kondensiert man jedoch von in Et_2O gebildetem $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{Et}_2\text{O})_n\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bei $-78^\circ\text{C}/\text{HV}$ alles Flüchtige ab, so verbleibt als Rückstand $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (bei RT/ÖV läßt sich der gesamte Et_2O unter Bildung von LiCl sowie dem Dimeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ abkondensieren; Versuch 17), das erstaunlicherweise nach Aufnahme in Pentan nicht mit dem Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ und LiCl im Gleichgewicht gemäß Gl.5 steht (vgl. Tab.1; Versuch 21, Anm.). Offenbar ist hier - anders als in Et_2O als Lösungsmittel - kein Austausch von Chlorid durch Et_2O mehr möglich, obwohl LiCl in Pentan praktisch unlöslich ist. (vgl. jedoch dazu unten die Lage des Gleichgewichtes gemäß Gl.5 bzgl. $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{THF})_n\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in THF bzw. C_6D_6). Durch Zugabe von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ zur Ether- bzw. Pentanlösung läßt sich jedoch das Gleichgewicht vollständig auf die Seite des Addukts $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ verschieben, da LiCl gemäß



aus dem Gleichgewicht entfernt wird ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ bildet erfreulicherweise als überaus schwache Base kein Addukt mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$). Das auf diese Weise gebildete Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ läßt sich bei -78°C durch Kristallisation aus Pentan als farblose Festsubstanz isolieren, wobei zu beachten ist, daß der gebundene Et_2O bei RT/ÖV abkondensiert werden kann; als Rückstand verbleibt das Dimere $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$.

Während $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$ - dargestellt in Pentan - wegen der Unlöslichkeit von LiCl vollständig in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ übergeht (Verschiebung des Gleichgewichtes in Gl.5 nach rechts) und sich das Amid $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{Et}_2\text{O})_n\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in Et_2O mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ und LiCl (geringfügig löslich in Et_2O) ins Gleichgewicht setzt, ist $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{THF})_n\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in THF (nicht jedoch in Et_2O

und C_6D_6 ; vgl. Tab.1) wegen der guten Löslichkeit von LiCl stabil (Verschiebung des Gleichgewichts in Gl.5 nach links; Versuch 11) Auch hier läßt sich das Gleichgewicht in Gl.5 durch Zugabe von 12-Krone-4 (Bildung von unlöslichem $Li(12\text{-Krone-4})Cl$, Versuch 25) bzw. wohl auch $CF_3SO_3SiMe_3$ zur THF-Lösung vollständig auf die Seite des Addukts $Me_2Si=N-Si^tBu_3 \times THF$ verschieben. Das auch auf anderem Wege⁷⁾ durch Reaktion des stabilen Silaethens $Me_2Si=C(SiMe_3)(Si^tBu_2Me)$ mit $^tBu_3SiN_3$ in THF darstellbare Addukt $Me_2Si=N-Si^tBu_3 \times THF$ läßt sich durch Kristallisation bei $-78^\circ C$ aus Pentan in Form von farblosen Kristallen isolieren.



(D = Et_2O , THF, NEt_3 , NMe_2Et)

Ähnlich wie 12-Krone-4 bewirken auch Et_2O oder C_6D_6 , in denen LiCl nur wenig oder praktisch nicht löslich ist, eine LiCl-Eliminierung aus $Me_2SiCl-NLi(THF)_nSi^tBu_3$ (Versuche 11,15). Löst man dementsprechend die nach Abkondensation von THF bei RT/ÜV verbleibende Verbindung $Me_2SiCl-NLi(THF)_nSi^tBu_3$ in Et_2O oder C_6D_6 , so erhält man neben LiCl als Bodenkörper Lösungen, die $Me_2SiCl-NLi(THF)_nSi^tBu_3$ und das Addukt $Me_2Si=N-Si^tBu_3 \times THF$ im Gleichgewicht enthalten (vgl. Tab.1). Durch Zugabe von THF zu den betreffenden Lösungen wird das Gleichgewicht in Gl.5 erwartungsgemäß auf die Seite von $Me_2SiCl-NLi(THF)_nSi^tBu_3$ verschoben (Erhöhung der LiCl-Löslichkeit; Versuche 11,15).

Eine Verschiebung des Gleichgewichts in Gl.5 auf die Seite der Addukte $Me_2Si=N-Si^tBu_3 \times D$ erfolgt naturgemäß auch durch Donoren D, welche wie tertiäre Amine NR_3 auf Grund ihrer hohen Komplextierungstendenz sowohl Lithium als auch Chlorid aus $Me_2SiCl-N(LiD_n)Si^tBu_3$ verdrängen (Bildung von $Li(NR_3)_4^+$ sowie $Me_2Si=N-Si^tBu_3 \times NR_3$). Gibt man daher zu $Me_2SiCl-NLi(Et_2O)_nSi^tBu_3$ in Et_2O das Amin NMe_2Et , so bildet sich das Addukt $Me_2Si=N-Si^tBu_3 \times NMe_2Et$ in quantitativer Ausbeute. Das auch durch Thermolyse des Silatetrazolins $Me_2Si=N-Si^tBu_3 \times ^tBu_3SiN_3$ in C_6D_6 bei $100^\circ C$ in

Gegenwart von NMe_2Et (Versuch 36) bzw. durch Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3^{15)}$ in Et_2O zugängliche Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ läßt sich bei -78°C aus Pentan durch Kristallisation als farblose Festsubstanz isolieren.

Anders als mit NMe_2Et erfolgt mit NEt_3 keine vollständige Umwandlung von in Et_2O gelöstem $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{N}(\text{LiD}_n)\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in das Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$. Dessen Bildung läßt sich jedoch durch Zugabe von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ zur Reaktionslösung vervollständigen. Durch Kristallisation aus Pentan bei -78°C gewinnt man das farblose feste Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$.

Die im Falle der Erzeugung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ aus dem Lithiumamid $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{N}(\text{LiD}_n)\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ angewandte Methode der Verdrängung eines Donors - hier $\text{Cl}^\ominus$ - durch den stärkeren Donor - hier NMe_2Et - läßt sich ganz allgemein zur Synthese von Addukten des Typs $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ nutzen. So verwandelt NMe_2Et die Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}, \text{NEt}_3$) in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ (Verdrängung von $\text{Et}_2\text{O}, \text{THF}, \text{NEt}_3$; Versuche 22, 27, 32), NEt_3 die Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$) in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ (Verdrängung von $\text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$; Versuche 22, 27) und THF das Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ (Verdrängung von Et_2O ; Versuch 22).

Tabelle 1: Anteil der Verbindungen $\text{Me}_2\text{SiX-N}(\text{LiD}_n)\text{Si}^t\text{Bu}_3$
(X = F, Cl) und $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ (D = Et_2O , THF,
 NMe_2Et) am Gleichgewicht gemäß Gl. 5

Lösungsmittel der						
X	RL	$^1\text{H-NMR-Probe}$	D	%-X/ LiD_n	%-Addukt	Versuch
F	Pentan	RL	-	100	0	5
F	THF	RL	THF	100	0	7
Cl	THF	RL	THF	100	0	11
Cl	Et_2O	Pentan	Et_2O	100	0	21 Anm.
Cl	Et_2O	RL	Et_2O	89	11	16
Cl	$\text{Et}_2\text{O/THF}^*$	RL	THF	83	17	15
Cl	$\text{Et}_2\text{O/THF}^*$	Et_2O	THF	62	38	15
Cl	THF	C_6D_6	THF	19	81	11
Cl	$\text{Et}_2\text{O/NEt}_3^{**}$	RL	NEt_3	17	83	28
Cl	$\text{Et}_2\text{O/NMe}_2\text{Et}^{***}$	RL	NMe_2Et	0	100	35

Zur Reaktionslösung wurden bezogen auf eingesetztes
 $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ * 10 Äquivalente THF, ** 3 Äquivalente NEt_3 ,
 *** 10 Äquivalente NMe_2Et gegeben.

1.2. Struktur und Bindungsverhältnisse

Nach Strukturuntersuchungen am stabilen Silaethen

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me})^8)$ und seinem THF-oder $\text{F}^\ominus$ -Addukt^{9,17)}, am stabilen Silanimin $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3^{19)}$, seinem THF¹⁸⁾ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ -Addukt¹⁹⁾ sowie am hier interessierenden Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ des instabilen Silanimins¹⁸⁾ (Molekülstruktur s. Abb. 1, Bindungslängen und -winkel s. Tab. 2) erfolgt die Adduktbildung ungesättigter Siliciumverbindungen (Silene) durch Verknüpfung der Donoren über eine lange Bindung mit dem ungesättigten Si-Atom der Silene. Entsprechend sind - wie auch aus den vergleichbaren NMR-Verbindungsspektren (vgl. Tab. 3) folgt - infolgedessen wohl auch $(\text{X} \rightarrow \text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)^\ominus \text{LiD}_4^\oplus$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}, \text{NEt}_3, \text{NMe}_2\text{Et}$) strukturiert.

Die Addukte $(\text{X} \rightarrow \text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)^\ominus \text{LiD}_4^\oplus$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) konnten bislang nicht in Substanz isoliert werden. Kondensiert man von den gemäß Gl. 1 in THF gewonnenen Amiden $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{NLi}(\text{THF})_n \text{Si}^t\text{Bu}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) das Solvens im HV ab, so verbleiben farblose Festsubstanzen mit $n < 4$ ($\text{X} = \text{F}$: $n = 2$, Versuch 7; $\text{X} = \text{Cl}$: $n = 3$, Versuch 11). In ihnen sind möglicherweise $\text{Li}(\text{THF})_n^\ominus$ -Fragmente ähnlich wie in THF-haltigen Amiden $^i\text{Pr}_2\text{SiX}-\text{NLi}(\text{C}_6\text{H}_5^t\text{Bu}_3)^{20)}$ an das Halogen und/oder an den Amidstickstoff gebunden (kondensiert man von in Et_2O gelöstem $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{Et}_2\text{O})_n \text{Si}^t\text{Bu}_3$ bei $-78^\circ\text{C}/\text{HV}$ das Lösungsmittel ab, so verbleibt als Rückstand $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{Et}_2\text{O})_2 \text{Si}^t\text{Bu}_3$; Versuch 21). In Übereinstimmung mit der dann asymmetrischen Umgebung von $\text{Li}^\oplus$ mit Liganden ist das ^7Li -NMR-Signal der in C_6D_6 gelösten Verbindung $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{THF})_3 \text{Si}^t\text{Bu}_3$ vergleichsweise breit (Halbhöhenbreite = 6.59 Hz; zum Vergleich: $n\text{-BuLi}$ in Hexan, Halbhöhenbreite des ^7Li -NMR-Signals = 5.35 Hz; bei symmetrischer Ligandenumgebung wie im Falle von LiCl in D_2O oder THF betragen die Halbhöhenbreiten der ^7Li -NMR-Signale nur ca. 0.4 Hz). Mit dem Ersatz des Lösungsmittels C_6D_6 durch THF verschmälert sich das ^7Li -NMR-Signal von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{THF})_3 \text{Si}^t\text{Bu}_3$ (Halbhöhenbreite noch 2.44 Hz), was auf einen teilweisen Übergang von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{THF})_3 \text{Si}^t\text{Bu}_3$ in $(\text{Cl} \rightarrow \text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)^\ominus \text{Li}(\text{THF})_4^\oplus$ (Gl. 1) in letzterem Lösungsmittel deutet (Versuch 11).

Wie aus den erwähnten Strukturuntersuchungen zudem folgt, ist die Donoraddition an Silene im Sinne von Gl.6 mit einer geringfügigen Verlängerung der Silendoppelbindung sowie einer leichten Pyramidalisierung des vordem planaren ungesättigten Si-Atoms verbunden^{8,9,17,18}). So beträgt im Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ (linear koordinierter Stickstoff) der SiN-Doppelbindungsabstand $1.57 \text{ \AA}$ und die Winkelsumme am ungesättigten Si-Atom erwartungsgemäß 360° ¹⁸), während für die entsprechende Bindungslänge bzw. Winkelsumme im Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ (geringfügig gewinkelt koordinierter Stickstoff) die Werte $1.58 \text{ \AA}$ und 349° aufgefunden werden¹⁸) (bei regulärer tetraedrischer Umgebung des Si-Atoms ergäbe sich die Summe der Winkel $\text{CSiN} + \text{CSiN} + \text{CSiC}$ zu $3 \times 109.5 = 328.5^\circ$). Wie schon aus dem langen Si-O-Abstand ($1.89 \text{ \AA}$ normalerweise um $1.65 \text{ \AA}$) folgt, bleibt also die Addition von D an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ - offensichtlich als Folge des Bestrebens von Silicium in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ zur Ausbildung einer SiN-Doppelbindung - auf halbem Wege stehen.



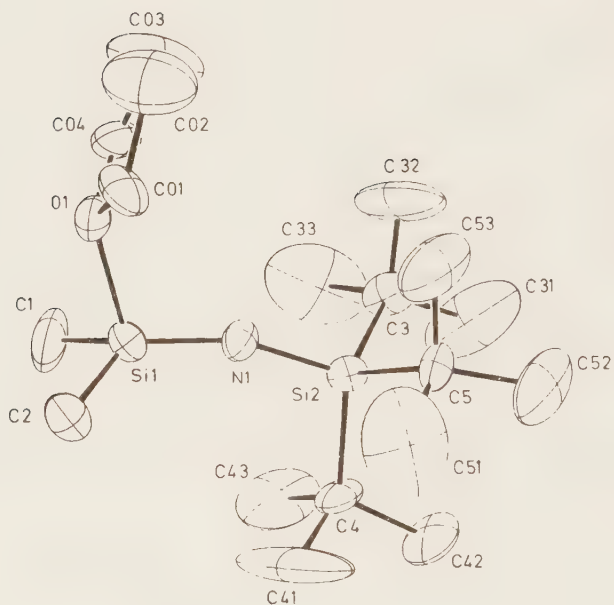


Abb. 1: ORTEP-Plot von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$
(Struktur eines von zwei voneinander unabhängigen Molekülen)

Tabelle 2: Bindungsabstände und Bindungswinkel des Silan-
iminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ (im Kristall
finden sich zwei von einander unabhängige Moleküle)

	<u>Bindungsabstände (Å)</u>
Si(1)-N(1)	1.588(9)/1.574(10)
Si(2)-N(1)	1.654(9)/1.667(10)
Si(1)-C(1)	1.88(1)/1.83(1)
Si(1)-C(2)	1.84(1)/1.82(1)
Si(1)-O(1)	1.888(8)/1.866(8)
Si(2)-C(3)	1.94(1)/1.94(1)
Si(2)-C(4)	1.94(1)/1.94(1)
Si(2)-C(5)	1.92(1)/1.95(1)

	<u>Bindungswinkel (°)</u>
Si(1)-N(1)-Si(2)	161.5(5)/161.0(6)
N(1)-Si(1)-O(1)	106.4(4)/106.3(4)
N(1)-Si(1)-C(1)	119.9(6)/122.5(6)
N(1)-Si(1)-C(2)	121.5(5)/120.4(6)
O(1)-Si(1)-C(1)	97.4(5)/ 98.4(5)
O(1)-Si(1)-C(2)	98.1(5)/ 97.3(5)
C(1)-Si(1)-C(2)	108.1(6)/106.3(7)

Der Bindungszustand von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ (entsprechendes gilt auch für andere Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ und ganz allgemein für Donoraddukte ungesättigter Si-Verbindungen) läßt sich in anschaulicher Weise durch Mesomerie einer no-bond Struktur (Gl.7a) und einer zwitterionischen Struktur (Gl.7b) beschreiben. Anstelle von mesomeren Grenzstrukturen (VB-Methode) läßt sich der Bindungszustand von Addukten $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ aber auch durch eine Wechselbeziehung des mit einem freien Elektronenpaar besetzten Donororbitals (HOMO) mit dem leeren π^* -Orbital des Silanimins (LUMO) beschreiben (MO-Methode).



Die für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ genutzten Formeln mit einem Pfeil zwischen Donor und Silicium (Gl.1,5) sind als Kurzsymbole dieser Mesomerieformel zu verstehen. Mit wachsender Stärke der Donor-Silicium-Bindung nimmt das Gewicht der Grenzformel (b) zu. In gleicher Richtung muß sich dann die SiN-Bindung verlängern und die negative Partialladung am Stickstoff erhöhen. Ersteres wurde durch Strukturuntersuchungen an Donoraddukten des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me})$ nachgewiesen^{9,17)}, letzteres folgt aus NMR-Spektren (vgl.Tab.3): die Addition von THF an $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ist mit einer beachtlichen Hochfeldverschiebung sowohl des ^{29}Si -($^t\text{Bu}_2\text{Si}$) als auch ^{14}N -NMR-Signals verbunden von 78.4 (^{29}Si) und -230 (^{14}N) nach 1.08 (^{29}Si) und -330 (^{14}N) ppm. Für das ungesättigte Si-Atom von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ bzw. $\times \text{NMe}_2\text{Et}$ wird im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Wert von -4.40 bzw. -8.85 ppm ermittelt.

Die angesprochene Stärke der Donor-Silicium-Bindung in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ erhöht sich naturgemäß mit zunehmender Lewis-Basizität des Donors bzgl. des Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$. Über Verdrängungsreaktionen ließ sich ableiten (vgl.Kap.1.1), daß die Lewis-Basizität der Donoren gegenüber $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ wie folgt ansteigt:



Somit sind Amine hinsichtlich $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ lewisbasischer als entsprechend substituierte Ether (vgl. aber Kap.2.2.1), wobei in beiden Donorklassen die Basizität mit abnehmender sterischer Beeinflussung wächst. Die hohe, eine starke Komplexbindung bedingende Basizität von NMe_2Et zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum von in NMe_2Et gelöstem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$. Man beobachtet die Signale für gebundenes als auch freies NMe_2Et (89.55 MHz, Hz, NMe_2Et):

chemische Verschiebung

gebundenes NMe_2Et : 109.5 (t, J=7.3 Hz); 239.1; 291.6 (q, J=7.3 Hz)
 freies NMe_2Et : 88.7 (t, J=7.3 Hz); 190.0; 199.8 (q, J=7.3 Hz)

Zuordnung : NCH_2CH_3 ; NMe_2 ; NCH_2CH_3

Im Falle einer Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Et_2O bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in THF bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ in NEt_3 sind die ^1H -NMR-Signale für gebundenen und freien Donor wegen des raschen Austausches nicht unterscheidbar (Versuche 16, 24, 28).

Tabelle 3: NMR-Spektren der Silaniminaddukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

D	chemische Verschiebung	Versuch
	Zuordnung	
Et_2O^*	14.9; 115.2; 73.7 (t, J=7.1 Hz); 326.3 (q, J=7.1 Hz)	16
	Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$; OCH_2CH_3 ; OCH_2CH_3	
THF	18.4; 128.2; 105.3 (m) ; 321.1 (m)	24 u. Lit.7
	Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$; CH_2CH_2 ; H_2COCH_2	
Et_3	23.2; 126.5; 56.7 (t, J=7.3 Hz); 224.7 (q, J=7.3 Hz)	28
	Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$; NCH_2CH_3 ; NCH_2CH_3	
Me_2Et	11.0; 128.7; 31.3 (t, J=7.3 Hz); 160.9; 225.5 (q, J=7.3 Hz)	35 u. Lit.15
	Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$; NCH_2CH_3 ; NMe_2 ; NCH_2CH_3	

Solvens Toluol- d_8

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

D	chemische Verschiebung ----- Zuordnung**	Versuch
Et_2O^*	3.89; 24,1; 31,7; 14.2 ; 65.8	16
	C-1; C-2; C-3; OCH_2CH_3 ; OCH_2CH_3	
THF	3.49; 24.1; 31.8; 24.9 ; 70.8	24
	q,C-1; s,C-2; q,C-3; t,CH ₂ ; t,OCH ₂	
NEt_3	6.22; 24.5; 32.1; 9.47 ; 47.5	28
	C-1; C-2; C-3; NCH_2CH_3 ; NCH_2CH_3	
NMe_2Et	1.88; 24.5; 32.1; 6.50 ; 41.5 ; 51.0	35 u. Lit. 15
	C-1; C-2; C-3; NCH_2CH_3 NMe_2 ; NCH_2CH_3	

* Solvens Toluol- d_8 ; ** $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$
1 2 3

^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

D	chemische Verschiebung	Versuch
Et_2O^*	-1.51; -11.1	16
THF	-4.40; -11.1	24
THF**	-2.00; -10.3	Lit. 7
NEt_3	-11.2 ; -11.1	28
NMe_2Et	-8.85; -10.3	35 u. Lit. 15

Zuordnung : Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$

* Solvens Et_2O ; ** Solvens Pentan

1.3. Thermolyse

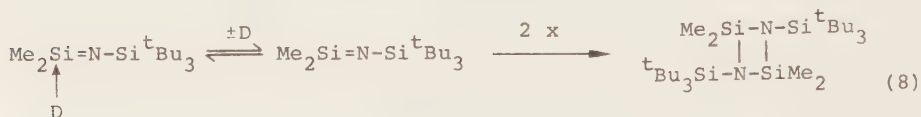
Die thermische Zersetzung der Silaniminaddukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ führt im ziehenden Vakuum unter Eliminierung der Donoren D zum Silanimindimeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ (vgl. Schema 1). Die Gasphase über der festen Probe enthält laut Massenspektrum im Falle von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{THF}, \text{NEt}_3$) ausschließlich den Donor (Lit.7, Versuch 28; entsprechendes gilt wohl für $\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$), im Falle von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ (Temperatur der Probe 80°C)¹⁵⁾ zusätzlich das freie Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ sowie dessen NMe_2Et -Addukt, was für eine bemerkenswerte Stabilität und gewisse Sublimierbarkeit von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ spricht. Eine Zersetzung der Addukte in Donoren und Dimeres $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ beobachtet man auch als Folge der thermischen Behandlung von $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$ (ohne Donor) in Pentan (Versuch 5), von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Pentan oder Toluol (Versuche 18,21) und von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{THF}, \text{NEt}_3$; Versuche 26,30) in Benzol (bzgl. der in anderer Weise verlaufenden Thermolysen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Et_2O , $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ in NEt_3 sowie von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ in C_6D_6 bzw. NMe_2Et s.unten).

Die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ nimmt mit wachsender Stärke der Komplexbildung ab (vgl.Tab.4).

Tabelle 4: Thermolyse der Silaniminaddukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$

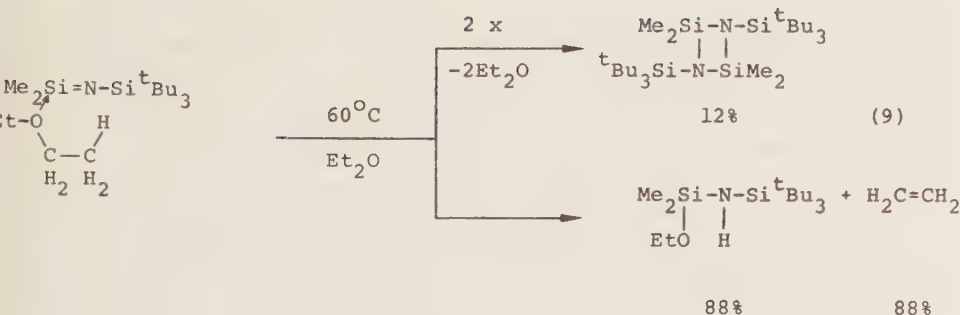
D	Lsm.	T(°C)	t _{1/2}	%-Dimeres	Versuch
Et ₂ O	Toluol	25	1.5h	100	18
Et ₂ O	Et ₂ O	60	*	12	19
THF	C ₆ D ₆	60	6d	51	26
NEt ₃	C ₆ D ₆	80	4d	100	29
NEt ₃	NEt ₃	135	*	65	30
NMe ₂ Et	C ₆ D ₆	130	*	0	38
NMe ₂ Et	NMe ₂ Et	135	*	0	37

Dieses Ergebnis weist auf eine Bildung des Dimeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ im Zuge einer Dissoziation der Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ im Sinne von Gl.8 mit anschließender Dimerisierung des hervorgehenden Silanimins hin:

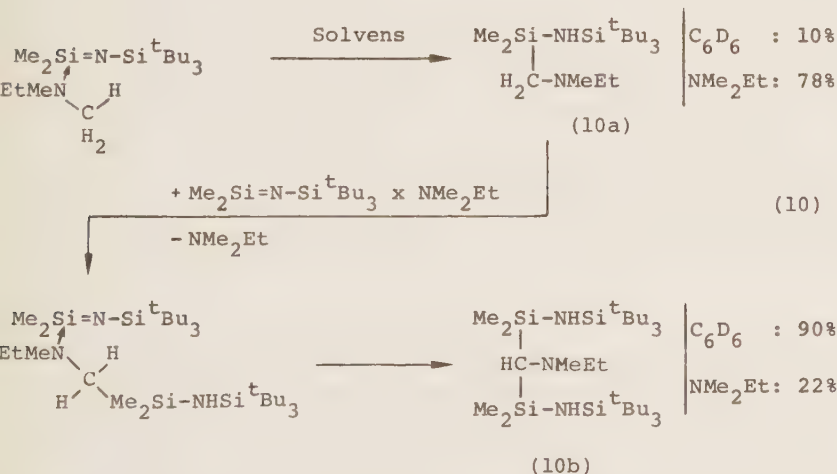


Gestützt wird diese Vorstellung durch den Befund der stark thermolysehemmenden Wirkung von überschüssigem Donor. Beispielsweise ist das Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$, das sich in Pentan oder Toluol bei RT in einigen Stunden zersetzt (Versuche 18,21), in Et_2O unter sonst gleichen Bedingungen praktisch unbegrenzt haltbar. Auch nimmt die Geschwindigkeit der Zersetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ in C_6D_6 wegen der mit dem Thermolysefortschritt ansteigenden Menge an freiem Donor NEt_3 drastisch ab (nach 0,7, 2,5, 16, 37 Tagen bei 80°C in C_6D_6 beobachtet man 27, 40, 59, 70, 91%igen Zerfall; Versuch 29).

Die Wirkung überschüssiger Donoren, die Dissoziation der Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ gemäß Gl.8 zurückzudrängen und damit die Zersetzung in Dimeres $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ und Donor zu hemmen, hat zur Folge, daß sich die Addukte zusätzlich oder ausschließlich auf andere Weise unter Miteinbeziehung der Donoren stabilisieren. So führt etwa die Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Pentan oder Toluol bei 25°C 100%ig. (Versuche 18,21), in Diethylether bei 60°C aber nur zu 12% unter Eliminierung von Et_2O zu $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ (Versuch 19). In letzterem Fall bildet sich gemäß Gl.9 - offensichtlich als Folge einer Deprotonierung von komplexgebundenem Et_2O durch den Iminstickstoff - hauptsächlich (zu 88%) $\text{Me}_2\text{SiOEt}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ($\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{Et}_2\text{O})_n\text{Si}^t\text{Bu}_3$ steht in Et_2O im Gleichgewicht mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ und LiCl (Gl.5) und thermolysiert daher wohl entsprechend $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Et_2O). Eine praktisch identische Produktverteilung findet man bei der Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_2 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 115°C (Versuch 20): 90% $\text{Me}_2\text{SiOEt}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, 10% $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$.



Auch der Zersetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ liegt eine Pro-
 onenübertragung zu Grunde: Die Thermolyse dieses Adduktes führt
 weder in C_6D_6 noch in NMe_2Et zum Silanimindimeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$
 (Versuche 37,38 Anm.):



offensichtlich bildet sich 10a aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ im
 Sinne einer Stevens-Umlagerung durch Wanderung sowohl eines Was-
 serstoffs von der $\text{N}-\text{CH}_2-\text{H}$ -Gruppe zum Iminstickstoff als auch des
 gebildeten Fragments $\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ vom Aminstickstoff zum Koh-
 lenstoff der deprotonierten Methylgruppe. Das Amin 10a verdrängt
 anschließend NMe_2Et aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$, wobei das dabei
 hervorgehende Addukt seinerseits rasch durch Stevens-Umlagerung

in 10b übergeht und sich daher unter den Reaktionsbedingungen ^1H -NMR-spektroskopisch nicht nachweisen läßt. Eine äquimolare Mischung aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ und 10a zeigt im ^1H -NMR-Spektrum bei RT nur die Signale der Edukte (Versuch 38). Das aus diesen beiden Komponenten hervorgehende und für die Bildung von 10b geforderte Addukt bildet sich offenbar erst bei höheren Temperaturen und möglicherweise in nur geringer Konzentration, muß dann aber schnell - zumindest deutlich schneller als das Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ in 10a - in 10b übergehen (vgl.dazu Produktverteilung im Solvens C_6D_6 , Gl.10). In NMe_2Et als Solvens ist wegen der Zurückdrängung des Austausches von NMe_2Et durch 10a die Bildung von 10b - im Gegensatz zur Thermolyse in C_6D_6 - nicht die bevorzugte Reaktion (vgl.Gl.10).

Die Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ wie auch des Addukts $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$ in NET_3 bei 135°C führt nur zu ca. 65% zum Dimeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ (weitere Produkte konnten bislang noch nicht identifiziert werden;

Versuche 30,31). Das Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ zerfällt in NET_3 laut ^1H -NMR-Spektrum primär unter Bildung des Addukts $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$, dem somit unter diesen Bedingungen eine gewisse Stabilität zukommt.

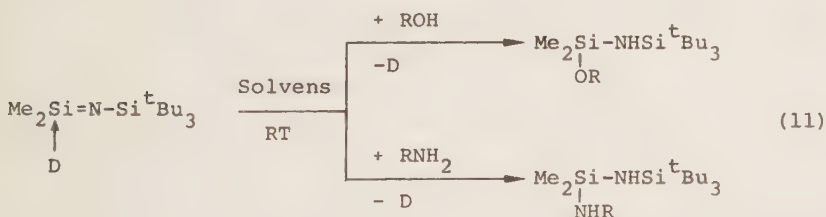
1.4. Reaktivität

Die Reaktivität der Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$, THF, NET_3 , NMe_2Et) ist - wie im folgenden dargestellt - beachtlich. Neben Insertion in H-X - ($\text{X} = \text{Cl}^{15}$), OR^{15}), NR_2^{15}), CR_3), Si-Cl^{15}) und Si-O^{15} -Bindungen reagiert das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O und Aziden R_3SiN_3 ($\text{R}_3\text{Si}=\text{Me}_3\text{Si}$, ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$)¹⁵) unter (2+3)-Cycloaddition. Mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bildet sich offenbar ein (2+2)-Cycloaddukt, während die in Lit.¹⁵ beschriebenen (2+4)-Diels-Alder-Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit organischen Dienen (2.3-Dimethyl-1.3-butadien, Cyclopentadien) nicht bestätigt werden können. Vielmehr bilden sich hier - analog wie beim Umsatz von Enen wie Propen und Isobuten sowie den Heteroenen Aceton und $\text{Et}_2\text{C}=\text{O}$ mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ - die entsprechenden En-Reaktionsprodukte (bezeichnenderweise reagiert $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ - generiert

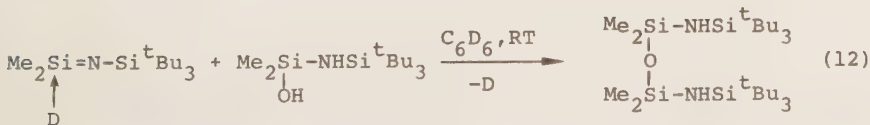
aus dem Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ - selbst bei 100°C nicht mit 1.3-Butadien¹⁵⁾.

1.4.1. Insertionsreaktionen:

Die Silaniminaddukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}, \text{NEt}_3, \text{NMe}_2\text{Et}$) reagieren mit Fängern ROH ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, {}^t\text{Bu}, \text{Ph}$), $\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$; Lit.7,11,21; Versuche 39,41,43) bzw. RNH_2 ($\text{R} = i\text{-Pr}, {}^t\text{Bu}, \text{Ph}$)^{11,21}) gemäß Gl.11,12 unter Insertion in die O-H- bzw. N-H-Bindung (eingesetzt wurde insbesondere das Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$):

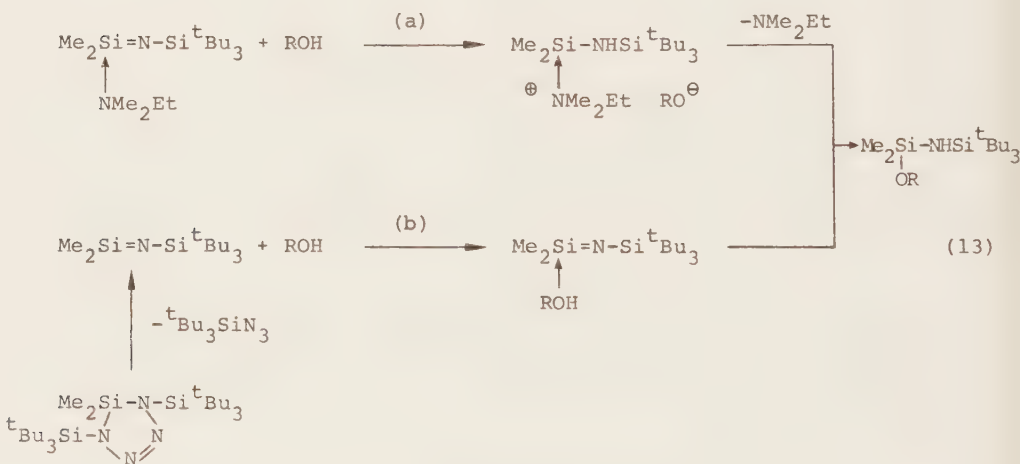


Beim Umsatz von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ mit H_2O im Verhältnis 2:1 bildet sich ausschließlich durch Reaktion des gebildeten Silanols mit dem eingesetzten Addukt nach Gl.12 das entsprechende Disiloxan (Versuch 39):



Gleichermaßen quantitativ bilden sich das Silanol $\text{Me}_2\text{SiOH}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ bzw. das Disiloxan $\text{O}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$ bei der Freisetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ aus dem Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 bzw. Et_2O bei 80°C in Gegenwart eines Überschusses bzw. eines halben Äquivalentes H_2O (Versuche 40,42).

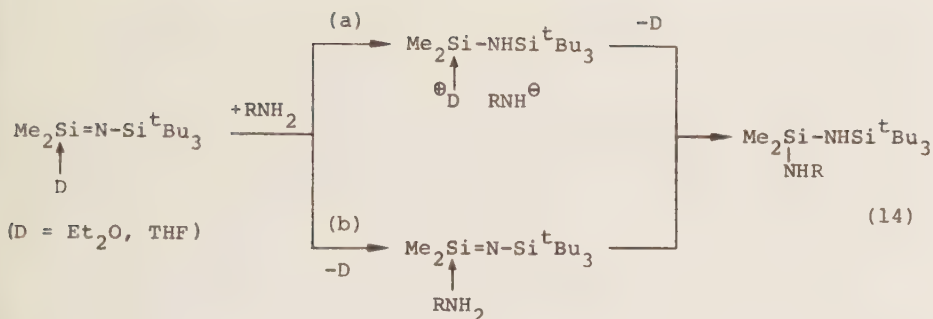
Im Gegensatz zur Umsetzung von donorfreiem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (dar- gestellt aus dem Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 bei 100°C) mit protonenaktiven Verbindungen (ROH , RNH_2 ; Gl. 13b; geschwindigkeitsbestimmend sind hier die Sperrigkeit von R sowie die Lewis-Basizität aber nicht die Brönsted-Acidität von ROH bzw. RNH_2 ²¹⁾ verlaufen Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit Alkoholen wohl nicht über ein Addukt $\text{RHO} \rightarrow \text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (Gl.15), sondern über eine primäre Protonierung des Iminstick- stoffs (Gl.13a; Lit.21, Versuch 43). Dieser Mechanismus konnte durch Konkurrenzversuche bei der Umsetzung des Silaethenadduktes $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit verschiedenen Alkoholen gezeigt wer- den¹⁰⁾.



H_2O oder Alkohole sind wohl wie THF schwache Donoren (THF wird in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ leicht durch NMe_2Et verdrängt); demge- mäß liegt das Gleichgewicht

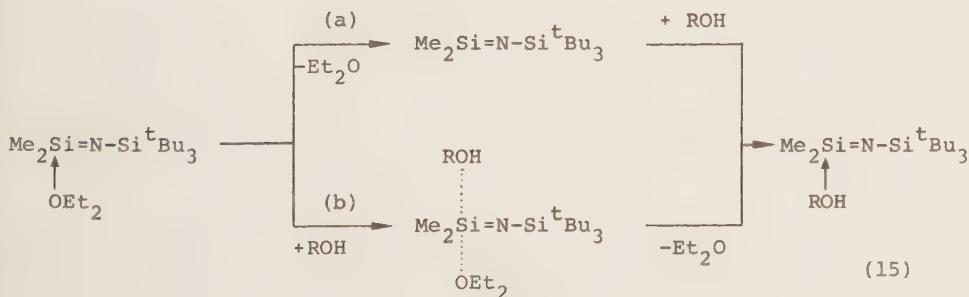


wohl weitgehend auf der linken Seite. Bei Umsetzung der im Vergleich zu den Alkoholen weniger brönstedtsauren aber lewisbasi- scheren Amine RNH_2 mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ bzw. $\times \text{THF}$ ist mögli- cherweise die Sperrigkeit von R bedeutsam dafür, ob Protonierung (Gl.14a) oder Donoraustausch (Gl.14b) die Reaktion einleiten:



Ganz allgemein wird der Mechanismus der Reaktion von Addukten $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ mit protonenaktiven Verbindungen ROH bzw. RNH_2 wohl von vier Faktoren beeinflusst:

1. Lewis-Basizität des Reaktanden ROH bzw. RNH_2
2. Lewis-Basizität des Donors D in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$
3. Brönsted-Acidität des Reaktanden ROH bzw. RNH_2
4. Verwendetes Solvens. So liegt z.B. das Gleichgewicht $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 + \text{Et}_2\text{O}$ in Et₂O viel weiter links als in Toluol. Der Austausch von Et₂O durch ROH im Solvens Et₂O ist somit für einen dissoziativen (S_N1; Gl. 15a) Substitutionsmechanismus erschwert. Der assoziative (S_N2; Gl. 15b) Substitutionsmechanismus führt andererseits zu einem sterisch anspruchsvollen Übergangszustand mit 5-fach koordiniertem Silicium.

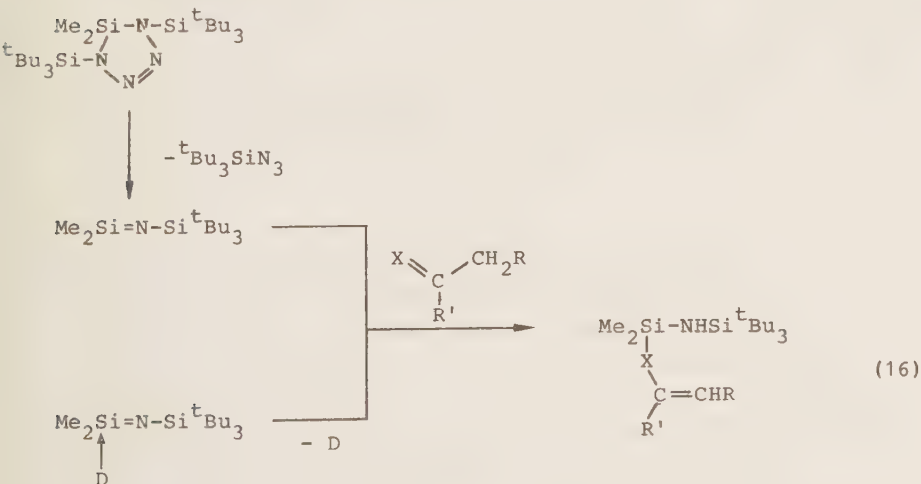


Insertionen von Silaniminen in C-H-Bindungen sind bislang noch nicht beschrieben worden. Wie von mir gefunden wurde (vgl. auch Kap.2.1.3) bilden sich unter Insertion in die C-H-Bindung des Donors bei der Thermolyse des Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in Et_2O bei 60°C (Versuche 19,20) bzw. in NMe_2Et bei 135°C (Versuch 37) $\text{Me}_2\text{SiOEt}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{NMeEt})-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ (näheres s.Kap.1.3).

Die Umsetzung von donorfreiem Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (aus dem Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 generiert) bzw. dem Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ bei 100°C bzw. RT führt quantitativ zum Insertionsprodukt des Silanimins in eine Si-O-Bindung von $(\text{EtO})_3\text{SiH}^{15,21}$ (vgl.Schema 1).

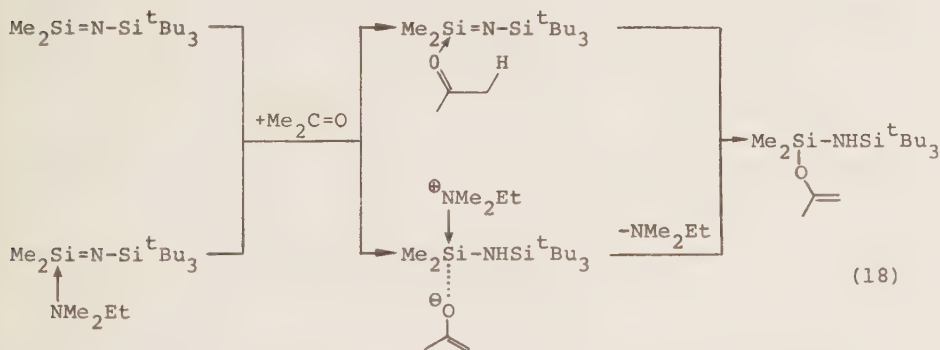
1.4.2 En-Reaktionen:

Aus dem Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei ca. 100°C in C_6H_6 generiertes donorfreies Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ sowie dessen Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ setzen sich mit den Enen Propen und Isobuten wie auch mit Aceton und $\text{Et}_2\text{C}=\text{O}$ gemäß Gl. 16 zu En-Reaktionsprodukten um (Lit. 15,21, Versuch 45; das Addukt mit $\text{D} = \text{NMe}_2\text{Et}$ wurde als exemplarischer Vertreter für diese Umsetzungen ausgewählt). Isobuten bildet darüber hinaus erstaunlicherweise nahezu quantitativ über die Stufe des Mono-En-Reaktionsproduktes ein Di-En-Reaktionsprodukt, was auf eine drastische Aktivierung des Ens $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ im Vergleich zu Isobuten deutet (gleichermaßen verhalten sich die bei RT metastabilen Silene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me})^7$) und ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, vgl. Kap. 2.1.4.2; für das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ wird ebenfalls ein Mono-En-Reaktionsprodukt angegeben²²⁾.



X	R	R'
H_2C	H	H
H_2C	H	Me
H_2C	H	$\text{CH}_2\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$
O	H	Me
O	Me	Et

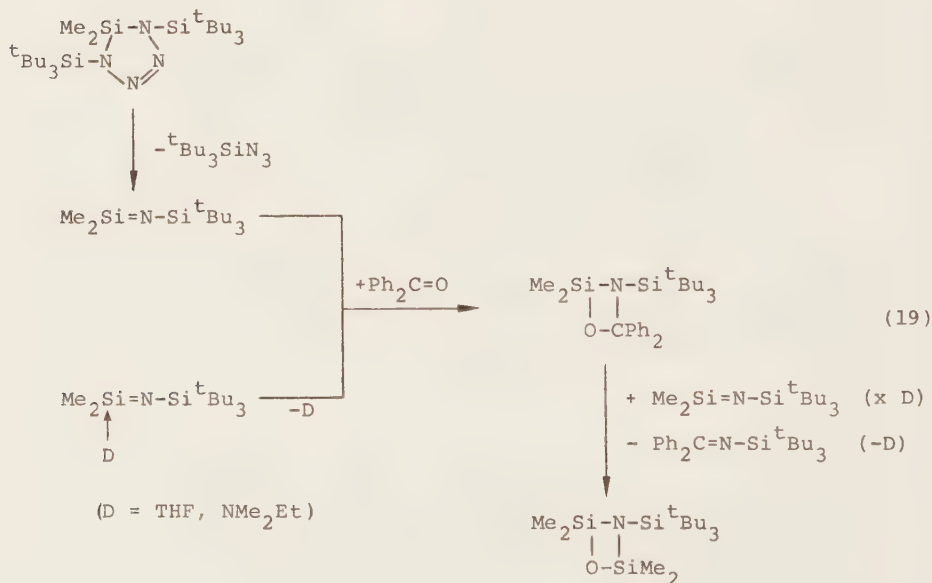
über $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ($\text{NMe}_2\text{Et} > \text{NEt}_3 > \text{Et}_2\text{O}$; Vgl.Kap.1.1) abnehmend rasch um. So ist quantitativer Umsatz im Falle von $\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$ bei 25°C nach Minuten, von $\text{D} = \text{NEt}_3$ bei 25°C nach Stunden, von $\text{D} = \text{NMe}_2\text{Et}$ bei 60°C erst nach Stunden zu beobachten (Versuche 23,34,44). Im Gegensatz dazu reagiert Aceton mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ rasch bereits bei $\text{RT}^{15,21}$, was auf eine direkte Reaktion des Hetero-Ens mit dem Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ hinweist. Donorfrees Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (Darst.s.o.) reagiert wohl unter primärer Adduktbildung zum En-Reaktionsprodukt (Gl.18; zur Begründung siehe das zur Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ Gesagte, Kap.1.4.3).



Ketone ohne Wasserstoff am α -C-Atom gehen naturgemäß keine En-Reaktion ein. So bilden $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ sowie die Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{THF}, \text{NMe}_2\text{Et}$) mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ wohl ein (2+2)-Cycloaddukt (vgl.Kap.1.4.3, 3.1, 3.2), während das sterisch anspruchsvollere $^t\text{Bu}_2\text{C}=\text{O}$ in keiner Weise reagiert (Versuch 87; in letzterem Fall beobachtet man bei der Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 bei 150°C nur die Bildung des Silanimindimeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$).

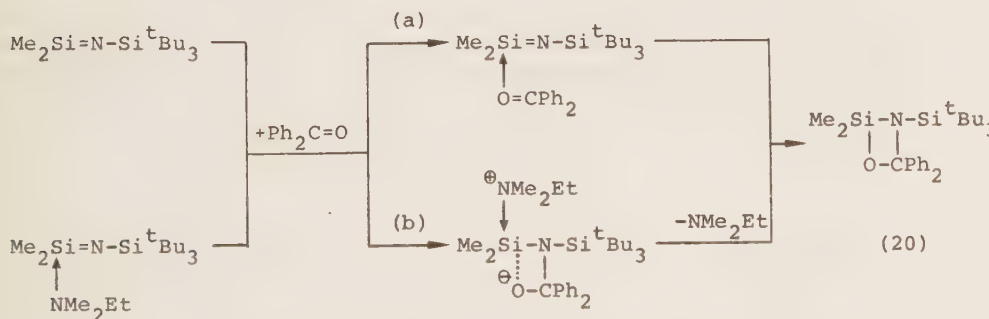
1.4.3. (2+2)-Cycloadditionen

Das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (dargestellt aus dem Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei 80°C in C_6H_6 bzw. bei 110°C in Et_3SiH) sowie seine Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{THF}, \text{NMe}_2\text{Et}$) bilden rasch gemäß Gl.19 mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ein nichtisolierbares (2+2)-Cycloaddukt, das unter den Reaktionsbedingungen mit dem Edukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ rasch (zumindest deutlich rascher als letzteres mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$) zu $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ und gegebenenfalls freiem Donor D weiterreagiert (Versuche 85,86,93,94,95).



Analog den Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit Alkoholen ROH (vgl. das unter Kap.1.4.1. Gesagte) sind, je nach eingesetztem Edukt auch 2 Reaktionswege, die zur Bildung des (2+2)-Cycloadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ führen, denkbar. Donorfrees $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ setzt sich wohl gemäß Gl.20a unter primärer Adduktbildung - gefolgt vom Ringschluß -

zum Cycloaddukt um (mit der Isolierung des Adduktes $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow {}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ gelang erstmals der Nachweis einer solchen Zwischenstufe; ersetzt man $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ durch $\text{PhHC}=\text{O}$, so läßt sich das entsprechende Addukt bei tiefen Temperaturen kurzzeitig halten, bildet dann jedoch rasch das (2+2)-Cycloaddukt; vgl. Kap. 2.1.4.3, 3.1.3.1.). Im Falle des äußerst stabilen Adduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ scheint ein Austausch des Donors NMe_2Et durch $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ unwahrscheinlich. Da das Amin NMe_2Et in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ den Donor THF verdrängt (das Gleichgewicht $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF} + \text{NMe}_2\text{Et} \rightleftharpoons \text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et} + \text{THF}$ liegt ganz rechts), ist $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (sp^2 -hybridisiertes Donoratom) wohl gleichermaßen wie THF (sp^3 -hybridisiertes Donoratom) ein schwächerer Donor als NMe_2Et . Möglicherweise addiert sich hier gemäß Gl. 20b der Iminstickstoff in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ an das Carbonylkohlenstoffatom von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, wobei in der Folge unter Abspaltung von NMe_2Et das (2+2)-Cycloaddukt gebildet wird.



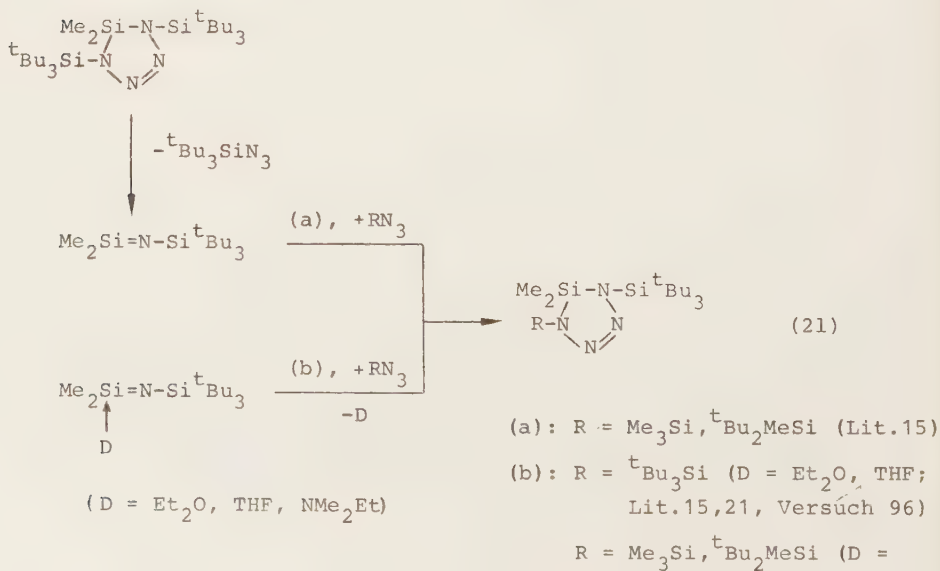
Die Umsetzung des Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (generiert aus dem Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 bei 150°C) mit dem nicht enolisierbaren, aliphatischen Keton ${}^t\text{Bu}_2\text{C}=\text{O}$ führt wohl wegen sterischer Hinderung nicht zu dem möglichen (2+2)-Cycloaddukt. Vielmehr beobachtet man nur die Eigenthermolyse des Silatetrazolins unter Bildung des Dimeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ und des Azids ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$. Ketone mit Wasserstoff am α -C-Atom wie Aceton^{15,16} und $\text{Et}_2\text{C}=\text{O}$ (Versuch 45) setzen sich mit dem Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. seinem Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ nicht unter (2+2)-Cycloaddition sondern unter Bildung des jeweiligen En-Reaktions-

produktes um (näheres dazu s.Kap.1.4.2).

Weiterhin sind die Bildung des Oxaazadisilacyclobutans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ (vgl.Kap.3.2.3.1; äußerst hydrolyseempfindlich) wie auch des Cycloclimeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ ¹⁵⁾ (gegenüber H_2O und MeOH bei Normalbedingungen inert) (2+2)-Cycloadditionen des Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$.

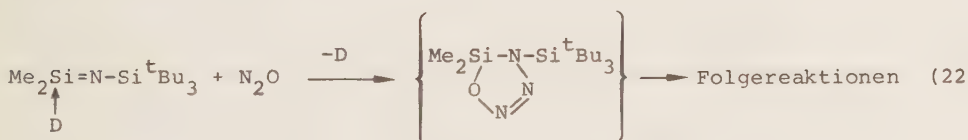
1.4.4. (2+3)-Cycloadditionen

Donorfreies Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ sowie seine Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$, THF, NMe_2Et) reagieren mit Aziden R_3SiN_3 ($\text{R}_3\text{Si}=\text{Me}_3\text{Si}$, $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$, $^t\text{Bu}_3\text{Si}$) gemäß Gl.21a,b unter Bildung eines (2+3)-Cycloaddukts (Ausnahme: das Addukt mit $\text{D} = \text{NMe}_2\text{Et}$ ist gegenüber $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ inert, s.weiter unten). Als Quelle für donorfreies Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ dient das Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ aus dem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in C_6H_6 bei $90-100^\circ\text{C}$ in Freiheit gesetzt wird^{15,21)}. Das Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ läßt sich auch - neben der in Kap.1.1. beschriebenen Darstellungsmethode - in situ durch Zersetzung des Silatriazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei -30°C in Et_2O erzeugen^{14,15)}.



Während $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in Et_2O bei RT mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ unter Abspaltung von THF zum Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ reagiert (Versuch 96, Lit.7), gelingt die Darstellung letzterer Verbindung nicht bei Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$. Vielmehr läßt sich das Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ durch Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 bei 100°C in Gegenwart von NMe_2Et darstellen (Versuch 36).

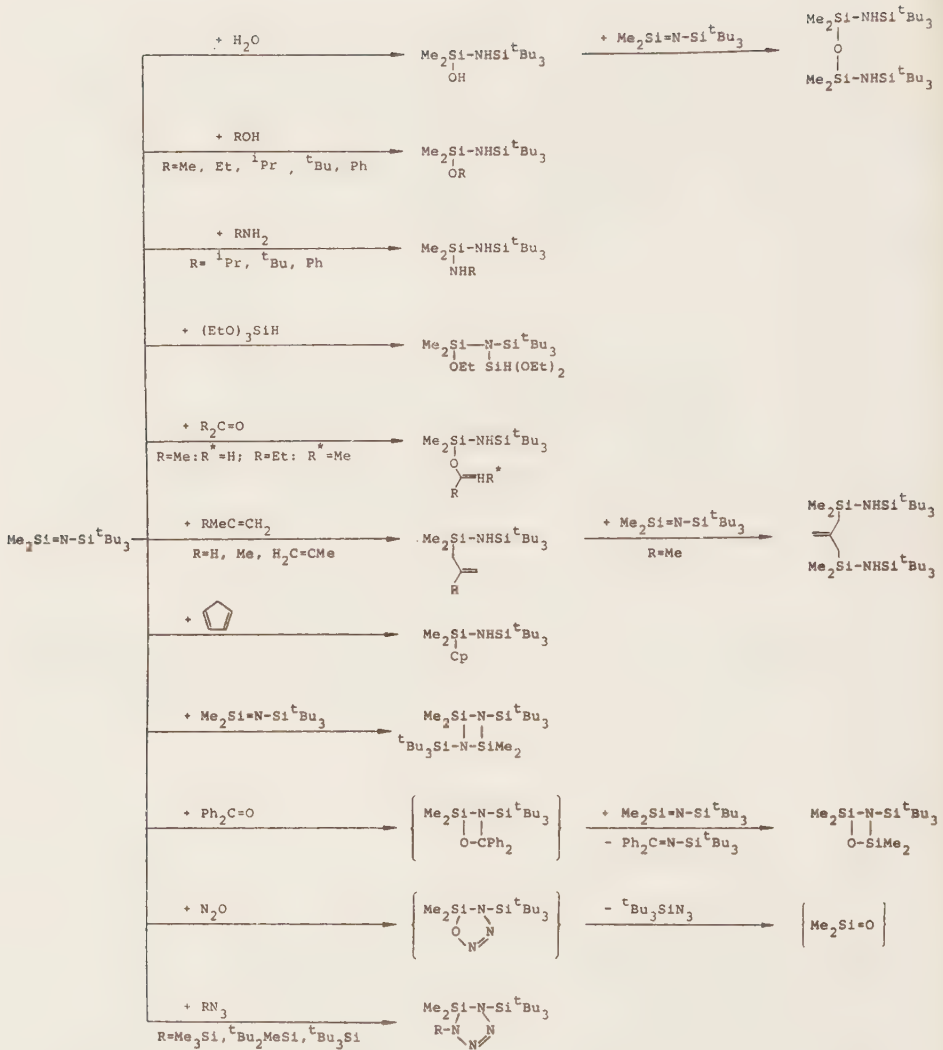
Bei der Einwirkung von N_2O auf $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$; Versuche 88,89,90,91,92,96; $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ wurde in situ aus dem Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 80 bzw. 90°C dargestellt) bildet sich wohl gemäß Gl.22 ein unter den Reaktionsbedingungen instabiles und somit nicht isolierbares (2+3)-Cycloaddukt, das rasch in seine Folgeprodukte zerfällt (näheres s.Kap.3.2.3.1):



($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$)

1.4.5. (2+4)-Cycloadditionen

Das donorfreie Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (dargestellt aus dem Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si} \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 bei 100°C) wie auch die Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}, \text{NEt}_3, \text{NMe}_2\text{Et}$) reagieren mit 1.3-Butadien¹⁵⁾ bzw. 2.3-Dimethyl-1.3-butadien und Cyclopentadien überhaupt nicht bzw. unter Bildung der entsprechenden En-Reaktionsprodukte (Versuche 23,34,44; näheres s.Kap.1.4.2).



Schema 1: Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$

1.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Fähigkeit des Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, selbst so schwache Lewis-Basen wie Et_2O unter Bildung von Donoraddukten zu addieren, deutet auf eine vergleichsweise hohe Lewis-Acidität des ungesättigten Siliciumatoms in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$. Sie ist insgesamt deutlich höher als die des ungesättigten Siliciumatoms im Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, das - wie vor kurzem gezeigt wurde^{10,23)} - ebenfalls Donoraddukte bildet.

Infolgedessen reagiert $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ unter Fluoridentzug¹⁵⁾. Die aufgefundene Reihe von Donoren für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, geordnet nach steigender Lewis-Basizität ($\text{Et}_2\text{O} < \text{THF} < \text{NEt}_3$, $\text{Cl}^- < \text{NMe}_2\text{Et}$, F^-) gilt auch für das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$. Offensichtlich hat sie für Silene mit nicht allzu hoher sterischer Belastung allgemeine Bedeutung.

Ähnlich wie im Falle des - selbst bei -100°C dimerisierenden - Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ^{2,3,4)} führt die Donoraddition auch beim instabilen Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ zu einer Erhöhung der Verbindungsmetastabilität. Die Donoraddukte beider Silene können hierbei thermisch unter Eliminierung des Donors und Rückbildung der ungesättigten Siliciumverbindungen zerfallen, die ihrerseits mit angebotenen Fängern reagieren. Silene werden somit durch Donoraddition stabilisiert und gespeichert.

Ganz im Sinne einer vorgelagerten Komplexdissoziation wächst die Stabilität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ mit wachsender Lewis-Basizität und Menge des Donors; demgemäß setzen sich organische Ene mit den Addukten $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ in Richtung zunehmender Lewis-Basizität der Donoren D ($\text{Et}_2\text{O} < \text{NEt}_3 < \text{NMe}_2\text{Et}$) und damit wachsender Dissoziationsstabilität der Silenate abnehmend rasch um.

Allerdings erfolgen - wie die thermischen Zersetzungen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Et_2O oder $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ in NMe_2Et zeigen - Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ nicht ausschließlich auf dem besprochenen Wege. Auch setzen sich offenbar protonenaktive Verbindungen z.B. mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ ähnlich wie mit dem Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{NMe}_3$ ¹⁰⁾ direkt unter

Protonenübertragung um. Auf welchem Wege Silylazide mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x D reagieren muß noch geklärt werden.

Ähnlich wie das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ^{2,3,4)} bildet auch das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x D oder anderen Quellen^{14,16)}) Insertionsprodukte, En-Reaktionsprodukte, (2+2)- sowie (2+3)-Cycloaddukte (Schema 1). Zum Unterschied von diesem werden aber keine (2+4)-Cycloaddukte mit 1.3-Butadien, 2.3-Dimethyl-1.3-butadien sowie Cyclopentadien erhalten; die Tendenz von Silenen für diesen Reaktionstyp sinkt somit in Richtung Silaethen > Silanimin beachtlich.

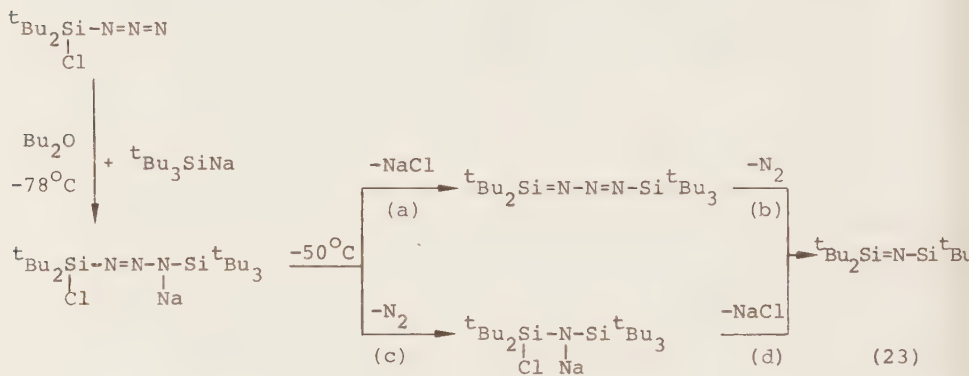
2. Das metastabile Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und seine Donoraddukte²⁴⁾

2.1 Das Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$

2.1.1 Darstellung

Wie in Kap.1.1 ausgeführt wurde, läßt sich das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ unter milden Bedingungen durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit Lithiumorganylen RLi ($\text{R} = \text{Me}, n\text{-Bu}$; $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3 + \text{RLi} \longrightarrow \text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLSi}^t\text{Bu}_3 + \text{RH}$) sowie nachfolgender Abspaltung von LiCl darstellen ($\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLSi}^t\text{Bu}_3 \longrightarrow \text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 + \text{LiCl}$) und durch geeignete Donoren stabilisieren ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 + \text{D} \longrightarrow \text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot \text{D}$)¹¹⁾. Es lag also nahe, das Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ auf diesem bewährten Wege durch "thermische Salzeliminierung" gemäß Gl.23d aus der Vorstufe ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NMSi}^t\text{Bu}_3$ ($\text{M} = \text{Alkalimetall}$) zu synthetisieren. Allerdings bereitete die Darstellung der benötigten Vorstufen zunächst Schwierigkeiten. Der sich anbietende "Normalweg" über die Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$, die durch Einwirkung von Metallorganylen in ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NMSi}^t\text{Bu}_3$ umwandelbar sein sollte, ließ sich nicht verwirklichen, da keine Synthesemöglichkeit für das betreffende, sterisch überladene Bis(silyl)amin aufgefunden wurde (tatsächlich läßt sich das Amin umgekehrt aus ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ durch HCl -Addition erzeugen; vgl. Kap. 2.1.4.1). Die Idee für eine Methode zur Gewinnung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NMSi}^t\text{Bu}_3$ ging letztendlich auf die Beobachtung zurück, daß sich Alkalimetallsilyle ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$ an Silylazide R_3SiN_3 unter Bildung von Triazeniden $\text{R}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{NMSi}^t\text{Bu}_3$ ($\text{R}_3\text{Si}=\text{Me}_3\text{Si}, {}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) addieren, wobei letztere thermisch unter Stickstoffeliminierung in die Bis(silyl)amide $\text{R}_3\text{Si}-\text{NMSi}^t\text{Bu}_3$ zerfallen können^{25,26)}. Läßt man demgemäß ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ auf das Silylazid ${}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ einwirken, so bildet sich wohl auf dem Wege über das Triazenid ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{N}=\text{N}-\text{NNaSi}^t\text{Bu}_3$ und darauffolgender Abspaltung von N_2 und NaCl das Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$. Die Reaktion von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ setzt in Dibutylether bei -78°C ein und führt unter merklicher Gasentwicklung (N_2) bei -50°C , gefolgt von Niederschlagsbildung (NaCl ; möglicherweise verzögert) direkt zu ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$. Für den Zerfall von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{N}=\text{N}-\text{NNaSi}^t\text{Bu}_3$ bieten sich gemäß Gl.23 zwei

Wege an: Primäre Eliminierung von NaCl (a) bzw. N₂ (b) unter Bildung von ^tBu₂Si=N=N=N-Si^tBu₃ bzw. ^tBu₂SiCl-NNaSi^tBu₃, gefolgt von der Eliminierung von N₂ (b) bzw. NaCl (d). Ein Indiz für den Reaktionsweg (a) könnte sein, daß das Triazenid ^tBu₂SiMe-N=N-NNaSi^tBu₃ erst bei RT mit merklicher Geschwindigkeit N₂ abspaltet (t_{1/2} ca. 6 Tage)²⁵⁾. Eine sichere Aussage über die Thermolabilität von ^tBu₂SiCl-NNaSi^tBu₃ ist somit noch nicht möglich.



Das Silanimin ^tBu₂Si=N-Si^tBu₃ läßt sich durch Kristallisation bei -78°C aus Pentan in Form von blaßgelben Nadeln isolieren. Die extrem wasserempfindliche Substanz schmilzt bei 85°C unter Zersetzung, ist in gängigen organischen Medien (Pentan, Et₂O, THF, C₆D₆) löslich und läßt sich im HV bei 70°C unzersetzt sublimieren.

2.1.2 Charakterisierung

2.1.2.1 Struktur

Nach einer von G.Müller und G.Reber durchgeführten Kristallstrukturanalyse¹⁸⁾ ist das Si=N-Si-Gerüst des Silanimins linear mit einer kurzen und einer langen SiN-Bindung (für H₂Si=NSiH₃ berechnet beträgt der SiNSi-Winkel 175.6°; die Linearität von ^tBu₂Si=N-Si^tBu₃ ist somit wohl nicht nur durch sterische Faktoren bedingt⁸⁵⁾. Der kleinere SiN-Abstand entspricht mit 1.568 Å der für eine SiN-Doppelbindung theoretisch getroffenen Vorhersage (berechnet

für $\text{H}_2\text{Si}=\text{NSiH}_3$: 1.549 Å⁸⁵⁾). Der größere SiN-Abstand liegt mit 1.695 Å noch im Bereich der SiN-Einfachbindungsabstände, wie Tabelle 5 deutlich macht (berechnet für $\text{H}_2\text{Si}=\text{NSiH}_3$: 1.688 Å⁸⁵⁾).

Tabelle 5: SiN-Einfachbindungsabstände

Vb	r _(Si-N)	Lit.
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	1.735	30
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	1.76	30
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$	1.734	30
$\text{H}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	1.703	30
$\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3)_2$	1.772	33 u.Kap.2.1.4.1
$\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3$	1.695	18

Bemerkenswert ist allerdings der im Vergleich zum Siloxan $\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3)_2$ recht kurze SiN-Einfachbindungsabstand im Silanimin $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3$ (vgl.Tab.5). Wie auch in Kap. 2.1.2.2 ausgeführt wird, ist für das N-Atom in $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3$ auf Grund des linearen Si=N-Si-Gerüstes sp-Hybridisierung zu fordern und nicht sp²-Hybridisierung wie beim ungesättigten C-Atom im Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_2\text{Me})^8)$; sp²-hybridisierten Stickstoff haben bereits Bis(silyl)amine wie $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$. Ein Vergleich des CC-Einfachbindungsabstandes beim Übergang von C(sp³)-C(sp²) (1.54 Å) nach C(sp³)-C(sp) (1.46 Å) zeigt eine deutlich verkürzte CC-Bindung in letzterem Fall²⁹⁾. Somit ist eine mögliche Ursache für den vergleichsweise kurzen SiN-Einfachbindungsabstand im Silanimin $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3$ wohl in der sp-Hybridisierung des N-Atoms zu suchen. Das ungesättigte Si-Atom der Si=N-Si-Gruppe ist planar von zwei ^tBu- und einer NSi^tBu₃-Gruppe, das gesättigte Si-Atom verzerrt tetraedrisch von drei ^tBu- und einer ^tBu₂SiN-Gruppe umgeben.

Die Molekülstruktur ist aus Abb. 2 zu entnehmen, die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 6 wiedergegeben.

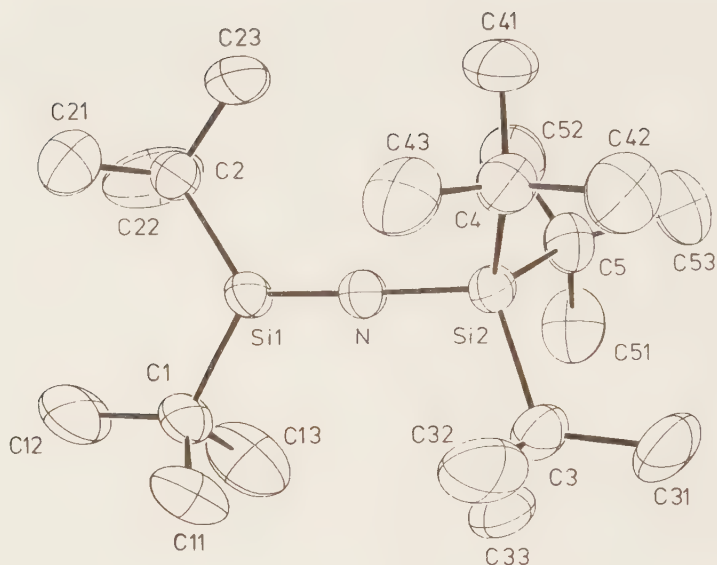


Abb. 2: ORTEP-Plot von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$

Tabelle 6: Bindungsabstände und Bindungswinkel
des Silanimins $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$

Bindungsabstände (Å)			
Si (1)-N	1.568 (3)	Si (2)-C (3)	1.949 (4)
Si (2)-N	1.695 (3)	Si (2)-C (4)	1.941 (3)
Si (1)-C (1)	1.899 (3)	Si (2)-C (5)	1.943 (4)
Si (1)-C (2)	1.894 (3)		

Bindungswinkel (°)			
Si (1)-N-Si (2)	177.8 (2)	N-Si (1)-C (2)	122.8 (1)
N-Si (1)-C (1)	119.9 (2)	C (1)-Si (1)-C (2)	117.2 (2)

Torsionswinkel C (1)-Si (1)-Si (2)-C (3): -11.4°

2.1.2.2 NMR-Spektren

^1H -NMR:

Das ^1H -NMR-Spektrum des Silanimins $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (vgl.Tab.7) zeigt für die Protonen der $^t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Gruppe nur 1 Signal, was bedeutet, daß nicht nur im Kristall (vgl.Kap.2.1.2.1), sondern auch in Lösung die $\text{Si}=\text{N}-\text{Si}$ -Einheit linear angeordnet ist. Eine - wenn überhaupt vorhandene - planare Inversion des N-atoms müßte so schnell erfolgen, daß sie im Rahmen der ^1H -NMR-Zeitskala zur chemischen Äquivalenz der ^tBu -Gruppen des ungesättigten Si-Atoms führt. Die ^1H -NMR-Signale für $^t\text{Bu}_2\text{Si}$ und $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ sind hochfeldverschoben im Vergleich zu denen der Addukte $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{THF}, \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}, \text{NMe}_2\text{Et}$).

^{13}C -NMR:

Für das ^{13}C -NMR-Spektrum gilt grundsätzlich das beim ^1H -NMR Gesagte (vgl.Tab.7). Für die quartären und insbesondere primären C-Atome aller ^tBu -Gruppen von Verbindungen des Typs $^t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ (z.B. $\text{X} = \text{OMe}, \text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{NMe}_2, \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, \text{H}_2\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{CH}_2$) gilt ganz allgemein, daß keine signifikanten Änderungen durch Variation von X beobachtet werden. Auch die Einführung der Doppelbindung bewirkt keine Änderung. So sind z.B. die chemischen Verschiebungen des En-Reaktionsproduktes von $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit Aceton (Versuch 70) mit denen des Silanimins nahezu identisch.

^{14}N -NMR:

Die chemische Verschiebung des ungesättigten N-atoms des Silanimins $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ liegt mit -230 ppm deutlich tieffeldverschoben zu der des THF-Adduktes ($\delta = -330$). Zum Vergleich der Wert für $^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$: $\delta = -373$ (C_6D_6).

^{29}Si -NMR:

Das Signal des ungesättigten Si-Atoms von $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ liegt mit 78.4 ppm bei relativ niedrigem Felde, wogegen das entsprechende Signal für $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ mit -7.70 ppm bei auffallend hohem Felde

erscheint (für die $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppe werden bei Verbindungen des Typs $t\text{Bu}_2\text{SiX-NHSi}^t\text{Bu}_3$ ($\text{X} = t\text{Bu}$, OMe , $\text{O}(\text{Me})\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{NMe}_2$) Werte von 6.52 bis 7.53 ppm gemessen).

Während man im ^{13}C -NMR-Spektrum beim Übergang von organischen Alkenen zu Iminen eine Tieffeldverschiebung für das ungesättigte C-Atom beobachtet, führt der analoge Vorgang Silaethen $\rightarrow$ Silanimin im ^{29}Si -NMR beim ungesättigten Si-Atom zu einer drastischen Hochfeldverschiebung. Die folgenden Zahlen sollen dies verdeutlichen:

^{13}C -NMR (ppm):

$\text{Me}_2\text{C}=\text{CHMe}$	:	131.6
$\text{Me}_2\text{C}=\text{NMe}$	:	168.0

^{29}Si -NMR (ppm):

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me})$:	144.2
$t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$	: 78.4

Im Unterschied zu den Iminen (sp^2 -hybridisiertes N-Atom) ist - bedingt durch die lineare Struktur von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ - das N-Atom sp -hybridisiert. Bei Verbindungen des Typs $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}^{30)}$ ($\text{R} = \text{H}$, Me) erzwingt die Rückbindung des freien Elektronenpaares am N-Atom in ein leeres d-Orbital der Si-Atome Planarität und damit ein sp^2 -hybridisiertes N-Atom, da bei pyramidaler Struktur eine schlechtere Überlappung der Orbitale die Folge wäre. Diese Überlegung auf $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ angewandt hätte, unter der Annahme, daß Rückbindungen vom N-Atom zu beiden Si-Atomen ausgebildet werden, zur Folge, daß die Linearität neben sterischen auch elektronische Ursachen haben könnte. Da jedoch nicht anzunehmen ist, daß die Rückbindung von einem sp -hybridisierten N-Atom zu Si stärker als die eines sp^2 -hybridisierten ist (Rückbindungen existieren ja auch bei den oben erwähnten Verbindungen des Typs $t\text{Bu}_2\text{SiX-NHSi}^t\text{Bu}_3$), müßte die Ursache dafür, daß die Signale für die beiden Si-Atome von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bei vergleichsweise hohem Feld auftreten, ursächlich mit der sp -Hybridisierung des N-Atoms zusammenhängen. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß die chemischen Verschiebungen gesättigter C-Atome,

die an sp -hybridisierte C-Atome gebunden sind, gegenüber denen, die mit sp^2 -hybridisierten C-Atomen verknüpft sind, deutlich zu hohem Feld verschoben erscheinen. Gleichermäßen gilt, daß die Signale sp -hybridisierter C-Atome hochfeldverschoben zu denen sp^2 -hybridisierter sind:

^{13}C -NMR (ppm):

Verbindung	chemische Verschiebung	
	$\underline{\text{CH}_2}$ bzw. $\underline{\text{Me}}$	C^*
$\text{Et}-\underline{\text{CH}_2}-\overset{*}{\text{CH}}=\text{CH}_2$	36.2	139.0
$\text{Et}-\underline{\text{CH}_2}-\overset{*}{\text{C}}\equiv\text{CH}$	20.1	83.6
$\underline{\text{Me}}_2\overset{*}{\text{C}}=\text{NMe}$	29.1(trans) 18.0(cis)	168.0
$\underline{\text{Me}}-\overset{*}{\text{C}}\equiv\text{N}$	0.3	117.7

Ein Vergleich der Hochfeldverschiebungen beim Übergang Alken $\rightarrow$ Alkin (139.0 - 83.6 = 55.4 ppm) bzw. Imin $\rightarrow$ Nitril (168.0 - 117.7 = 50.3 ppm) für die mit "*" gekennzeichneten ungesättigten C-Atome (s.oben) mit der Hochfeldverschiebung für das ungesättigte Si-Atom beim Übergang Silaethen $\rightarrow$ Silanimin (144.2 - 78.4 = 65.8 ppm) zeigt den gleichen Trend (interessant wäre in diesem Zusammenhang die ^{29}Si -NMR-Verschiebung eines bislang noch nicht synthetisierten Silaalkins $-\text{Si}\equiv\text{C}-$). Somit scheint eine Formulierung gemäß der beiden Grenzformeln (${}^t\text{Bu}_2\text{Si}\equiv\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \longleftrightarrow {}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}=\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$) sinnvoll, wobei die ${}^t\text{Bu}_2\text{SiN}$ -Bindung partiellen Dreifachbindungs- die ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}$ -Bindung - wie für SiN -Einfachbindungen üblich -partiellen Doppelbindungscharakter hätte. Der Beschreibung der Bindungsverhältnisse des Silanimins durch (${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \longleftrightarrow {}^t\text{Bu}_2\overset{\oplus}{\text{Si}}-\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$) kommt wohl weniger Gewicht zu, da damit zwar die hochfeldige chemische Verschiebung des gesättigten Si-Atoms, jedoch nicht die des ungesättigten erklärbar ist (die rechte Grenzformel sollte zu einer Tieffeldverschiebung des ungesättigten Si-Atoms führen).

Ein hypothetisches Silanimin mit sp^2 -hybridisiertem N-Atom sollte somit für das ungesättigte Si-Atom ein Signal zeigen, das tiefeldverschoben zu dem bisher tiefsten für ein Silanimin gemessenen Wert von 78.4 ppm läge³¹⁾ (bzgl. der in diesem Zusammenhang interessierenden Signallagen der Phosphasilene im ^{29}Si -NMR-Spektrum vgl.Lit.32).

Tabelle 7: NMR-Spektren des Silanimins $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$

Kernsorte	Chemische Verschiebung	
	Zuordnung	
^1H -NMR (89.55 MHz, Hz, C_6D_6)	99.2 ;	119.9
	$^t\text{Bu}_2\text{Si}$;	$^t\text{Bu}_3\text{Si}$
^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6)	23.5 ;	29.5 ; 31.4
	$(\text{Me}_3\text{C})_2 / (\text{Me}_3\text{C})_3$; $(\text{Me}_3\text{C})_2$; $(\text{Me}_3\text{C})_3$	
^{14}N -NMR (14.46 MHz, ppm, C_6D_6)	-230	
	=N-	
^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm, C_6D_6)	78.4 ;	-7.70
	$^t\text{Bu}_2\text{Si}$;	$^t\text{Bu}_3\text{Si}$

2.1.2.3 IR-Spektrum

Das Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ wurde zur Aufnahme* des IR-Spektrums aus einem Vorratsgefäß (70°C) bei 10^{-6} Torr auf ein gekühltes KBr-Fenster (15 K) kondensiert. Die intensivste Bande des Spektrums bei 1326 cm^{-1} wird der Si=N-Valenzschwingung zugeordnet (berechnet: 1248 cm^{-1} für $\text{H}_2\text{Si}=\text{NH}^{27}$); zum Vergleich: 892 cm^{-1} für $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{N})$ von $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}^t\text{Bu}_3^{25}$). Im Zuge der Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit H_2O auf dem KBr-Fenster während des Aufwärmens auf RT verschwindet die Bande bei 1326 cm^{-1} und man beobachtet ein neues IR-Spektrum, das vollständig dem Spektrum des Disiloxans $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$ entspricht.

* Probenvorbereitung und Messung wurden von Dr.G.Fischer durchgeführt.

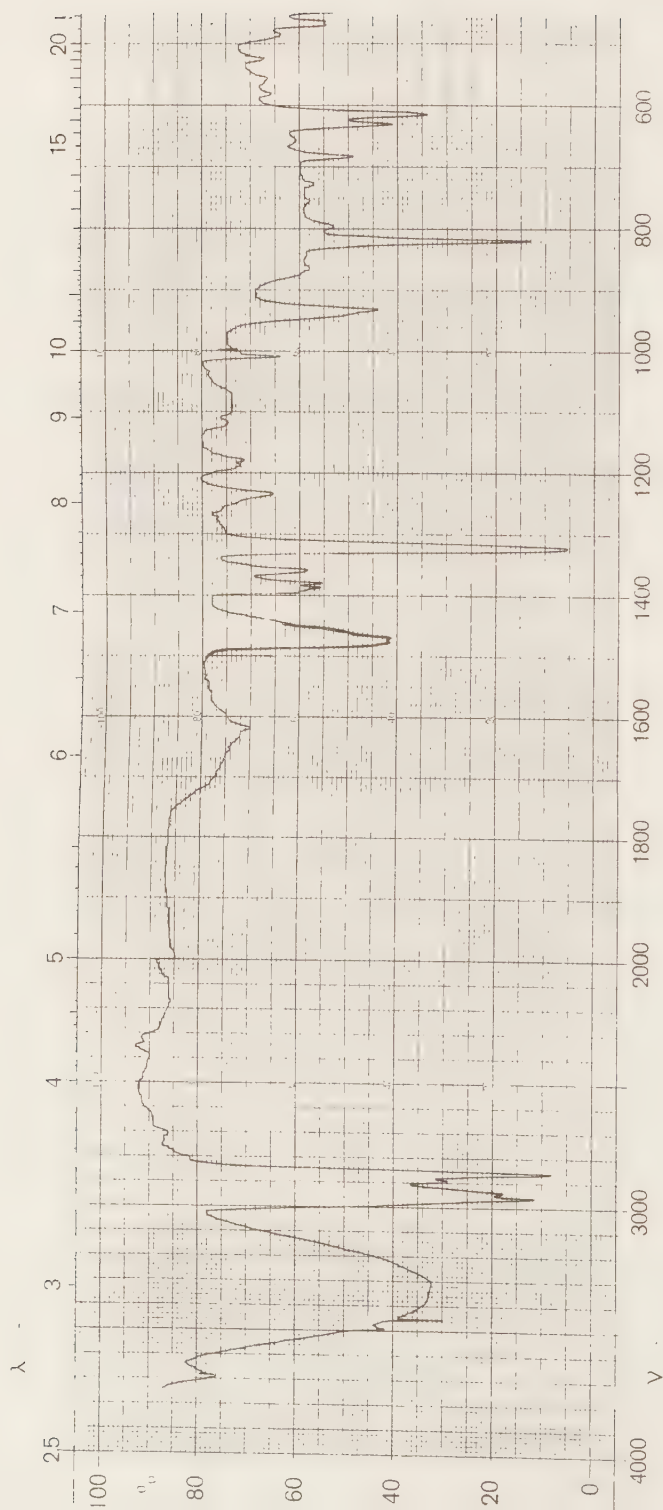
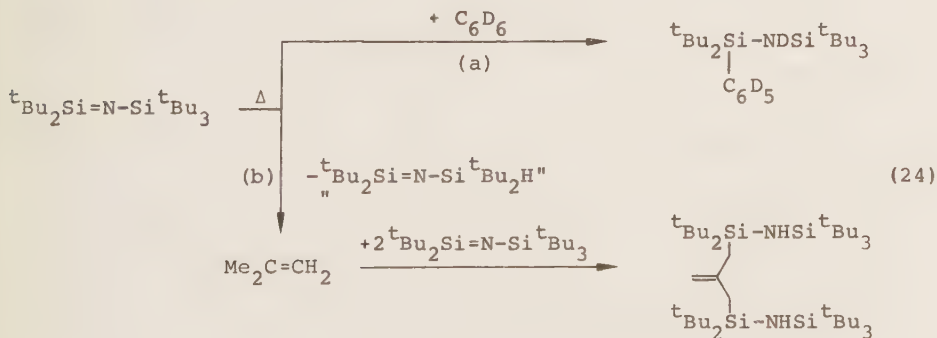


Abb. 3: IR-Spektrum von $t\text{-Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{-Bu}_3$

2.1.3 Thermolyse

Das Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ zersetzt sich in C_6D_6 ab ca. 80°C in ein Produktgemisch, welches als Hauptkomponenten das Di-En-Reaktionsprodukt von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ mit Isobuten (Gl.24b) sowie das Insertionsprodukt von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in die CD-Bindung von C_6D_6 enthält (Gl.24a; Versuch 66). Ersteres Produkt ist dadurch erklärbar, daß ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ Isobuten abspaltet, welches sich seinerseits mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ umsetzt. Die um eine oder mehrere Isobuteneinheiten ärmeren Silanimine bzw. deren Folgeprodukte entzogen sich jedoch bislang der Isolierung.



Bei der Thermolyse des Silanimins ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ ohne Lösungsmittel entsteht ein Produktgemisch, das laut ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bis auf fehlendes ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_5)-\text{NDSi}{}^t\text{Bu}_3$ mit dem der Thermolyse von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in C_6D_6 identisch ist (Versuch 66).

Erhitzt man das Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ im Solvens Et_2O , so bilden sich nicht ${}^t\text{Bu}_2\text{SiOEt}-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (im Gegensatz dazu thermolysiert $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in Et_2O überwiegend zu $\text{Me}_2\text{SiOEt}-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$; vgl. Kap.1.3). Ein Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ existiert somit offenbar nicht (Versuch 66).

2.1.4 Reaktivität

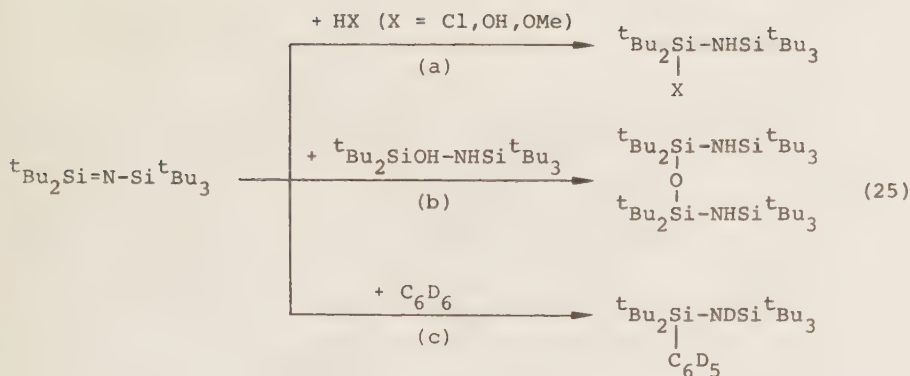
Trotz hoher sterischer Abschirmung der Doppelbindung in ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ ist die Reaktivität des Silanimins beachtlich (vgl. Schema 2). So schiebt sich ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in die HX-Bindung protonenaktiver Stoffe unter Bildung von Insertionsprodukten ein ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{OMe}$). Selbst C_6D_6 bildet - wenn auch erst bei erhöhter Temperatur - mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ ein Insertionsprodukt in die CD-Bindung. En-Reaktionsprodukte entstehen beim Umsatz von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ mit Aceton, Propen, Isobuten und 2.3-Dimethyl-1.3-butadien, das sich wie 1.3-Butadien mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ nicht zum (2+4)-Cycloaddukt umsetzt. Weiterhin wird bei der Reaktion von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ mit Methylvinylether und Benzaldehyd die Bildung von (2+2)-Cycloaddukten, mit Aziden RN_3 ($\text{R} = {}^t\text{BuMe}_2\text{Si}, {}^t\text{Bu}_2\text{ClSi}$) die Bildung von (2+3)-Cycloaddukten beobachtet.

2.1.4.1 Insertionsreaktionen

Das Silanimin* ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ reagiert mit den Fängern HCl , H_2O und MeOH gemäß Gl.25a zu Insertionsprodukten in die HCl - bzw. OH -Bindung (Versuche 52,53,54,55,69). Selbst mit dem sterisch belasteten Silanol ${}^t\text{Bu}_2\text{SiOH}-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ bildet ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ das in gebräuchlichen organischen Medien schlecht lösliche Disiloxan $\text{O}({}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3)_2$ (Gl.25b, Versuche 53,54; Kristallstrukturanalyse s.unten). Bei erhöhter Temperatur schiebt sich ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in die CD-Bindung von C_6D_6 ein, eine bislang für Silanimine unbekannte Reaktion (Gl.25c, Versuch 66). Dies verwundert deshalb nicht, da ungesättigte Siliciumverbindungen in der Regel instabiler als ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ sind.

Me_3SiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$) bildet mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ unter Normalbedingungen kein Insertionsprodukt (Versuche 49,99).

* Anmerkung: Die Umsetzungen mit HCl , H_2O und ${}^t\text{Bu}_2\text{SiOH}-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ wurden mit dem Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ durchgeführt.



Struktur des Disiloxans $\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^{\text{tBu}}_3)_2$

Nach einer von A. Simon und H. Borrmann durchgeführten Kristallstrukturanalyse³³⁾ des Disiloxans $\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^{\text{tBu}}_3)_2$ ist, bedingt durch den sterischen Druck der tBu -Gruppen, die SiOSi -Einheit linear angeordnet ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$: 148.8° ; $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$: 180°)³³⁾, wie auch der SiNSi -Winkel mit 158.59° ungewöhnlich groß ist ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$: 125.5° ; $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{NH}$: 136.1°)³³⁾. Die SiO - ($1.659 \text{ \AA}$) bzw. die Si(1)N - ($1.768 \text{ \AA}$) als auch die Si(2)N -Bindung ($1.748 \text{ \AA}$) sind aus dem oben erwähnten Grund verlängert ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$: $1.631 \text{ \AA}$ ³³⁾; $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$: $1.616 \text{ \AA}$ ³³⁾; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$: $1.735 \text{ \AA}$ ³⁰⁾).

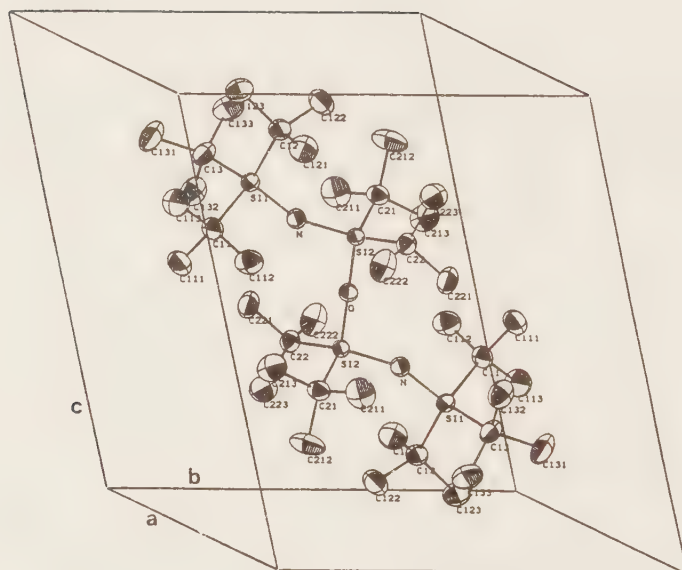


Abb.4: ORTEP-Plot von $O(t\text{-Bu}_2\text{Si-NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$

Tabelle 8: Bindungsabstände und -winkel des Disiloxans



Bindungslängen (Å)

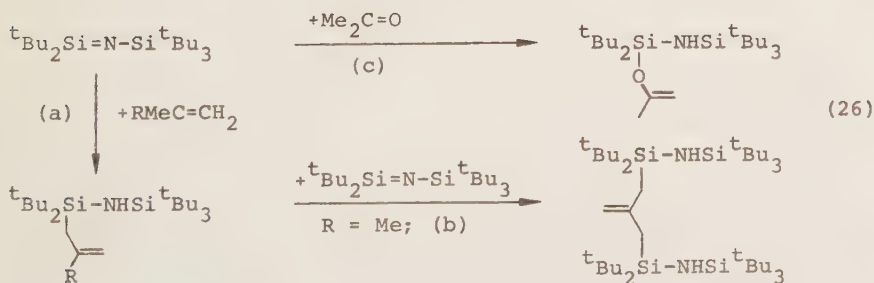
Si (1)-N	1.768 (2)	Si (2)-O	1.659 (1)
Si (1)-C (11)	1.947 (2)	Si (2)-N	1.748 (2)
Si (1)-C (12)	1.939 (2)	Si (2)-C (21)	1.926 (2)
Si (1)-C (13)	1.955 (3)	Si (2)-C (22)	1.920 (3)

Bindungswinkel (°)

N-Si (1)-C (11)	105.9 (1)	O-Si (2)-N	106.11 (7)
N-Si (1)-C (12)	113.3 (1)	O-Si (2)-C (21)	105.98 (8)
N-Si (1)-C (13)	107.3 (1)	O-Si (2)-C (22)	106.18 (8)
C (11)-Si (1)-C (12)	110.4 (1)	N-Si (2)-C (21)	112.2 (1)
C (11)-Si (1)-C (13)	109.5 (1)	N-Si (2)-C (22)	113.47 (9)
C (12)-Si (1)-C (13)	110.2 (1)	C (21)-Si (2)-C (22)	112.3 (1)
H (1)-N-Si (2)	105 (3)	Si (2)-N-Si (1)	158.59 (9)
H (1)-N-Si (1)	96 (3)	Si (2)-O-Si (1)	180

2.1.4.2 En-Reaktionen

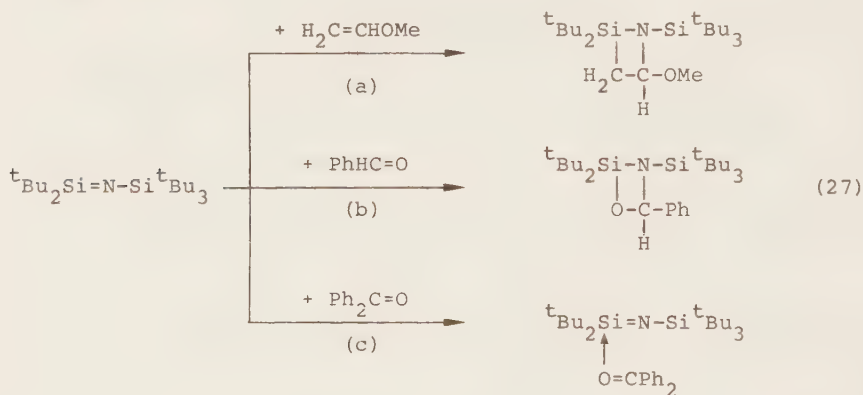
Das Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bildet sehr leicht En-Reaktionsprodukte. So reagiert Isobuten mit $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bereits bei tiefen Temperaturen zum Mono-En-Reaktionsprodukt (Gl.26a; Versuch 72), welches als Enophil wirkt und - sogar rascher als Isobuten (vgl.auch Kap.1.4.2) - mit $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ zum Di-En-Reaktionsprodukt abreagiert (Gl.26b). Der Anteil an gebildetem Di-En-Reaktionsprodukt hängt stark vom Überschuß des Reaktanden Isobuten ab. So bilden sich bei einem zweifachen Überschuß an Isobuten 100% Di-En-Reaktionsprodukt (Versuch 71), während beim Umsatz in flüssigem Isobuten gerade 14% Mono-En-Reaktionsprodukt erhalten werden (Versuch 72). Mit Propen wird - wohl wegen sterischer Hinderung - nur ein Mono-En-Reaktionsprodukt gebildet (Versuch 56; eingesetzt wurde das Addukt $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$). Das Hetero-En Aceton setzt sich ähnlich Isobuten rasch zum entsprechenden En-Reaktionsprodukt um (Gl.26c; Versuch 70). Auch 2.3-Dimethyl-1.3-butadien (DMB) verhält sich gemäß Gl.26a gegenüber $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ als Enophil und nicht als Dien (Versuch 56, eingesetzt wurde das THF-Addukt des Silanimins; DMB bildet also mit $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ kein (2+4)-Cycloaddukt; vgl. dazu auch Kap.1.4.2).



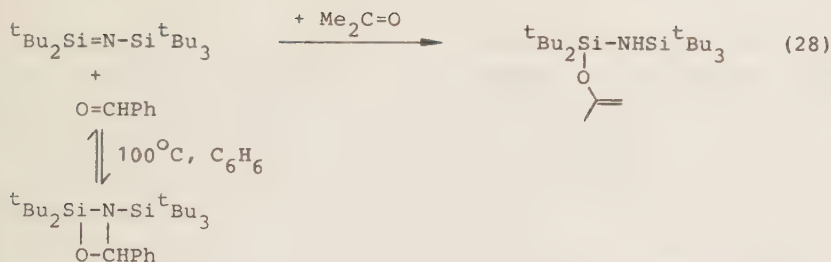
(R = H, Me, MeC=CH₂)

2.1.4.3 (2+2)-Cycloadditionen

Während ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ keine Tendenz für (2+4)-Cycloadditionen zeigt, bildet das Silanimin mit nicht zu sperrigen Reaktanden (2+2)-Cycloaddukte. So vereinigt sich ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ (aus ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$) mit $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOMe}$ (Gl.27a; Versuch 58) bzw. $\text{PhHC}=\text{O}$ (Gl.27b; Versuch 74) unter (2+2)-Cycloaddition. $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ verhält sich gegenüber ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ cycloadditionsträge (ganz im Gegensatz zum weniger sperrigen Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$, vgl.Kap.1.4.3), da der Umsatz wegen sterischer Reaktionsbehinderung auf der Stufe des Adduktes $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow {}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ stehen bleibt (Gl.27c; Versuch 59; vgl.Kap.2.2.1).

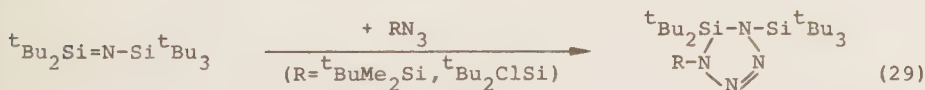


Die Reversibilität der (2+2)-Cycloaddition von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{PhHC}=\text{O}$ läßt sich gemäß Gl.28 durch das Erhitzen einer benzolischen Lösung des Oxaazasilacyclobutans ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O}$ auf 100°C und Abfangen des im Gleichgewicht vorliegenden Silanimins durch Aceton sichtbar machen (Bildung des En-Reaktionsproduktes ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OC}(\text{Me})=\text{CH}_2)-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$; Versuch 75). Das Oxaazasilacyclobutan ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O}$ ist somit eine gut handhabbare Hochtemperaturquelle für ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$.



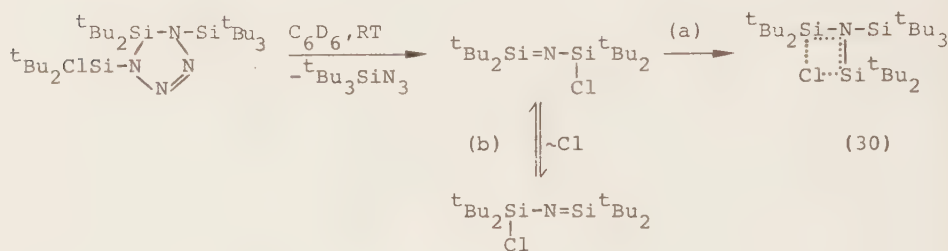
2.1.4.4 (2+3)-Cycloadditionen

Mit den Silylaziden RN_3 ($\text{R} = \text{}^t\text{BuMe}_2\text{Si}, \text{}^t\text{Bu}_2\text{ClSi}$) bildet das Silanimin $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (2+3)-Cycloaddukte (Gl.29; Versuche 76,77). Daß $\text{}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ mit $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ unter Normalbedingungen kein (2+3)-Cycloaddukt ergibt, folgt aus Reaktionen von $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit N_2O , bei denen $\text{}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Anwesenheit des Silanimins entsteht (s.unten sowie Kap.2.2.4.1; Versuche 97,98).



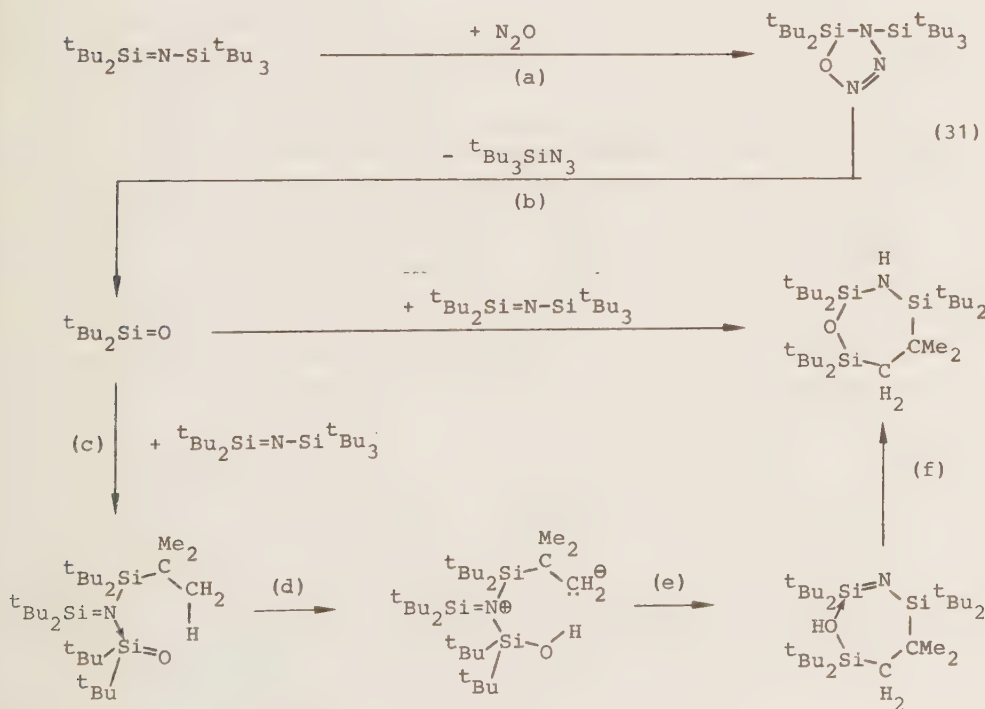
Das aus $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und einem Überschuß $\text{}^t\text{Bu}_2\text{ClSiN}_3$ gebildete (2+3)-Cycloaddukt $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{}^t\text{Bu}_2\text{ClSiN}_3$ (Silatetrazolin) zerfällt erstaunlicherweise nach längerem Stehen bei RT in benzolischer Lösung gemäß Gl.30 unter (2+3)-Cycloreversion in das Azid $\text{}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ sowie das neue Silanimin $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$, wobei letzteres im ^1H -NMR-Spektrum nur 1 Signal für beide $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Gruppen zeigt (Versuch 77). Die Ursache dafür könnte die Folge einer cyclischen Struktur (Gl.30a) wie auch einer im Rahmen der NMR-Zeitskala bei RT raschen Wanderung des Cl-Atoms zwischen beiden Si-Atomen sein (Gl.30b), was - welche Formulierung auch immer zutreffend ist - offensichtlich eine Stabilisierung des ungesättigten Systems nach sich zieht. Gestützt wird diese Vorstellung dadurch, daß das Massenspektrum des Silatetrazolins $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{}^t\text{Bu}_2\text{ClSiN}_3$ nur Signale für $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$

(und nicht ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$) sowie ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ (und nicht ${}^t\text{Bu}_2\text{ClSiN}_3$) bzw. deren Fragmente zeigt, während andere asymmetrische Sila-tetrazoline wie ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ (Versuch 76) bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{RN}_3$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ ¹⁵⁾) im Massenspektrum unter Bildung des sperrigeren Silanimins ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ sowie des entsprechenden Azids zerfallen. In Übereinstimmung damit konnte bei Thermolysen der Silatetrazoline $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{RN}_3$ in C_6H_6 das im Gleichgewicht vorhandene sperrige Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ durch Aceton quantitativ abgefangen werden (Bildung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OC}(\text{Me})=\text{CH}_2)-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$)¹⁵⁾.



In analoger Weise wie mit Silylaziden bildet ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O offensichtlich ein (2+3)-Cycloaddukt (Gl.31a), welches allerdings instabil ist und unter Bildung von Folgeprodukten zerfällt. Tatsächlich isoliert man als Hauptprodukte der Umsetzung von N_2O mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in C_6H_6 das Azid ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ sowie eine Verbindung, deren Molekülmasse (513) sich als Summe der Massen des Silanons ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ (158) und des Silanimins ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ (355) ergibt (Versuch 98; vgl.Kap.3.2.3.2). Offensichtlich zersetzt sich hiernach das als Reaktionszwischenprodukt der Reaktion von N_2O mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ postulierte (2+3)-Cycloaddukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{N}_2\text{O}$ unter (2+3)-Cycloreversion in ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ (Gl.31b), wobei sich gebildetes Silanon rasch durch Reaktion mit noch unverbrauchtem Edukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ stabilisiert. Letztere Umsetzung führt - wohl nach Bildung des lockeren Addukts $({}^t\text{Bu}_2\text{Si})({}^t\text{Bu}_3\text{Si})\text{N} \rightarrow {}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ (Gl.31c; ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ ist sicherlich

die stärkere Lewis-Säure als ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$, vgl. Kap. 2.2.4.1) - durch Wanderung eines Wasserstoffs einer ${}^t\text{Bu}$ -Gruppe zum Silanon-sauerstoff (Gl. 31d) wie auch des gebildeten Fragments ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{OH}$ vom Iminstickstoff zum Kohlenstoff der deprotonierten Methylgruppe (Gl. 31e) und nachfolgender intramolekularer Insertion der SiN-Doppelbindung in die OH-Bindung zum stabilen Endprodukt gemäß Gl. 31f (vgl. auch Kap. 1.3). Für die intermediäre Existenz des durch Reaktion von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O erzeugten Silanons ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ spricht, daß sich letzteres durch ein Abfangprodukt "sichtbar" machen läßt (Versuch 99; vgl. Kap. 3.2.3.2; Lit. 34), und daß das weniger sprerrige Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O auf dem Wege über ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ in der Tat zum (2+2)-Cycloaddukt des Silanons $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ und Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ abreagiert (vgl. Kap. 3.2.3.1; Lit. 34)



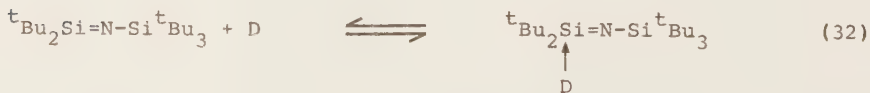
2.1.4.5 (2+4)-Cycloadditionen

Gleichermaßen wie das instabile Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (vgl. Kap.1.4.5, Lit.11) zeigt auch $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ keine Bereitschaft zu (2+4)-Cycloadditionen. So setzt sich $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (generiert aus dem THF-Addukt) mit 2.3-Dimethyl-1.3-butadien unter Normalbindungen unter Bildung eines En-Reaktionsproduktes um (vgl. Kap.2.1.4.2, Versuch 56), während dementsprechend 1.3-Butadien mit $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (bzw. dem THF-Addukt) erst bei erhöhter Temperatur (100°C) langsam unter Bildung von Produkten abreagiert, deren Konstitution noch ungeklärt ist (Versuch 73).

2.2 Die Silaniminaddukte $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot \text{D}$

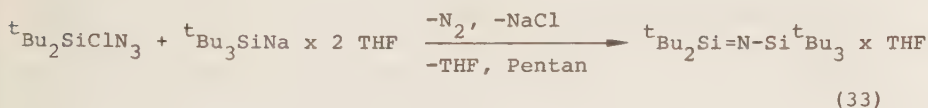
2.2.1 Darstellung

In analoger Weise wie das instabile Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (vgl. Kap.1.1, Lit.11) vermag auch das metastabile Silanimin $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ Donoren D im Sinne von Gl.32 zu addieren. Allerdings bewirkt die Zunahme der sterischen Belastung mit ^tBu -Substituenten beim Übergang von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ nach $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ eine Abnahme der Lewis-Acidität in gleicher Richtung. Als Folge hiervon bildet $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ - anders als $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ - keine Addukte mit schwach basischem Et_2O (Versuch 66) sowie basischerem, aber zugleich sperrigerem NEt_3 (Versuch 68). Adduktbildung wird jedoch bei Einwirkung von THF (Versuch 67), NMe_2Et (Versuch 62) und - überraschenderweise - $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (Versuch 59) beobachtet.



(D = THF, NMe_2Et , $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$)

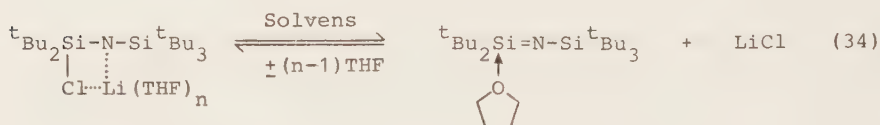
Die beiden, zur Gewinnung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ notwendigen Reaktionsschritte, nämlich die Synthese von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ (Kap.2.1.1, Gl.23), sowie die Reaktion von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ mit THF (Gl.32), werden mit Vorteil dadurch miteinander verknüpft, daß gemäß Gl.33 THF-haltiges ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ mit ${}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ in Pentan bei -40°C umgesetzt wird (Versuch 47):



Addukte des Typs ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ lassen sich auch über Verdrängungsreaktionen (Ersatz des schwächeren an ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ koordinierten Donors durch einen stärkeren gewinnen. So bildet sich ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ durch Einwirkung von THF auf ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ (Versuch 63) und es führt die Behandlung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ mit NMe_2Et zum Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ (Versuch 78). Somit steigt die Lewis-Basizität der Donoren bezüglich ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in folgender Reihenfolge an: Et_2O , NEt_3 (keine Adduktbildung) $< \text{Ph}_2\text{C}=\text{O} < \text{NMe}_2\text{Et} < \text{THF}$. Die hohe Sperrigkeit von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ hat hierbei zur Folge, daß sich THF gegenüber ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ - anders als gegenüber $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ (vgl.Kap.1.1, Lit.11) und anderen ungesättigten Siliciumverbindungen¹⁰⁾ - basischer verhält als NMe_2Et .

An ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ koordiniertes Cl^- läßt sich im Solvens THF nicht durch den Donor THF verdrängen (sinngemäß gilt dies auch für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$, vgl.Kap.1.1). Demgemäß ist das Amid ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLi}(\text{THF})_n\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$, das sich bei Einwirkung von MeLi auf ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ bei -60°C in THF bildet (im Solvens Hexan reagiert $n\text{-BuLi}$ selbst bei RT nicht¹⁵⁾), im Lösungsmittel THF unter Normalbedingungen stabil (Versuch 46). Das Gleichgewicht in Gl. 34 liegt vollständig auf der Seite des Amids ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLi}(\text{THF})_n\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$. Das nach Abkondensieren von THF verbleibende farblose, feste Amid ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ setzt sich jedoch in Pentan als Solvens mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ und LiCl (gelöst und ungelöst) ins Gleichgewicht (75% ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$, 25% ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$; Versuch 46). Durch Zugabe von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$

zur Pentanlösung läßt sich jedoch das Gleichgewicht in Gl.34 vollständig auf die Seite des Addukts ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ verschieben, da LiCl gemäß Gl.35 aus dem Gleichgewicht herausgefangen wird ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ bildet als überaus schwache Lewis-Base kein Addukt mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$).



Die Addukte ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{THF}, \text{NMe}_2\text{Et}, \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$) sind in gängigen organischen Medien löslich, hydrolyseempfindlich und lassen sich aus Pentan bei -78°C in Form von farblosen ($\text{D} = \text{THF}, \text{NMe}_2\text{Et}$) bzw. dunkelroten ($\text{D} = \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$) Kristallen isolieren. Die Addukte sind wie das donorfremie Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ unter Normalbedingungen kinetisch stabil. Das Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ sublimiert im HV bereits bei RT (laut MS dissoziiert es dabei in die Adduktpartner; Versuch 47), also überraschenderweise leichter als das erst bei $70^\circ\text{C}/\text{HV}$ sublimierende THF-fremie Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$.

2.2.2 Charakterisierung

2.2.2.1 Strukturen

Die Kristallstrukturanalyse (G.Müller, G.Reber) von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ weist dieses als ein lockeres $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ -Addukt an das ungesättigte Si-Atom aus¹⁹⁾. Dies folgt vor allem aus der mit $1.927 \text{ \AA}$ ungewöhnlich langen SiO-Bindung (normalerweise ca. $1.65 \text{ \AA}$ ³⁰⁾) sowie dem vergleichsweise kurzen C=O-Abstand ($1.254 \text{ \AA}$; in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ $1.231 \text{ \AA}$ ¹⁹⁾). Die $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ -Addition an das Silanimin ist mit einer geringfügigen Verlängerung der SiN-Doppelbindung (von 1.568 nach $1.602 \text{ \AA}$) bzw. Verkürzung der SiN-Einfachbindung (von 1.695 nach $1.678 \text{ \AA}$) sowie einer Pyramidal-

sierung des planar koordinierten, ungesättigten Si-Atoms in ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ verbunden (Molekülstruktur s. Abb. 5; die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel vgl. Tab. 9). Im Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ ist THF ähnlich wie in den Addukten $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ (s. Kap. 1.2, Lit. 48) und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}{}^t\text{Bu}_2\text{Me}) \times \text{THF}$ ¹⁷⁾ über eine vergleichsweise lange SiO-Bindung mit dem ungesättigten Si-Atom verknüpft. Gleichermäßen wie beim Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ist hier die Addition von THF an das Silanimin mit einer Verlängerung der SiN-Doppelbindung und einer leichten Pyramidalisierung des ungesättigten, in ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ planar koordinierten Si-Atoms verbunden. Eine Fehlordnung des THF's und der ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen im Kristall des Adduktes ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ verhinderte bislang die nötige Verfeinerung der Molekülstruktur. Entsprechend ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ (D = THF, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$) ist wohl auch ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ strukturiert.

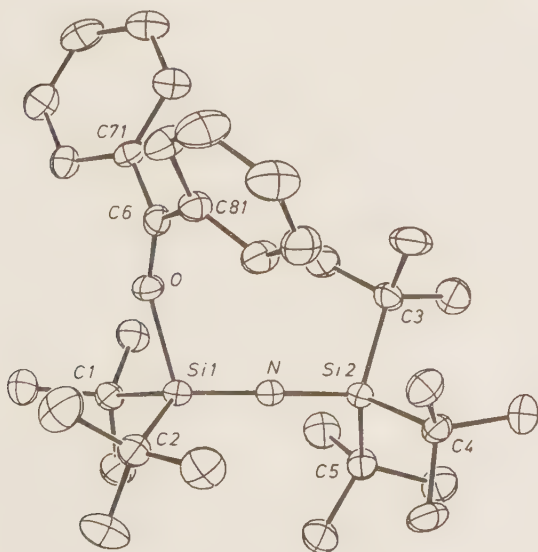


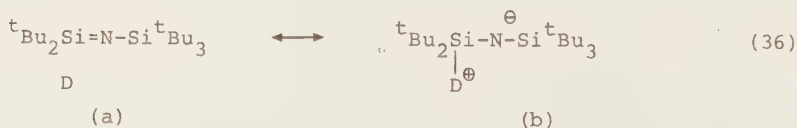
Abb. 5: ORTEP-Plot von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$

Tabelle 9: Bindungsabstände und -winkel des Silan-
iminadduktes ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$

<u>Bindungsabstände (Å)</u>			
Si(1)-N	1.601(2)	Si(2)-C(3)	1.950(3)
Si(2)-N	1.678(2)	Si(2)-C(4)	1.961(3)
Si(1)-O	1.927(2)	Si(2)-C(5)	1.961(3)
Si(1)-C(1)	1.930(3)	O-C(6)	1.254(3)
Si(1)-C(2)	1.923(3)		
<u>Bindungswinkel (°)</u>			
O-Si(1)-N	106.9(1)	N-Si(1)-C(2)	117.5(1)
O-Si(1)-C(1)	91.3(1)	C(1)-Si(1)-C(2)	112.4(1)
O-Si(1)-C(2)	102.5(1)	Si(1)-O-C(6)	153.7(2)
N-Si(1)-C(1)	120.4(1)	Si(1)-N-Si(2)	169.3(2)

2.2.2.2 Bindungsverhältnisse

Der Bindungszustand in ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ läßt sich durch Mesomerie der no-bond-Struktur (a) und der zwitterionischen Struktur (b) veranschaulichen (Gl.36; VB-Beschreibungsweise). Der Bindungszustand läßt sich aber auch im Sinne der MO-Beschreibungsweise über eine Wechselbeziehung des mit einem freien Elektronenpaar besetzten Donororbitals (HOMO) mit einem leeren π^* -Orbital des Silanimins (LUMO) verstehen.



Die in Gl.32 für ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ benutzte Formulierung mit einem Pfeil zwischen Donor und Silicium ist als Kurzsymbol der Mesomerieformel (36a,b) zu verstehen. Mit wachsender Stärke der koordinativen Bindung, d.h. der bzgl. ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ ermittelten Zunahme der Lewis-Basizität der Donoren D ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{O} < \text{NMe}_2\text{Et} < \text{THF}$), sollte das Gewicht der Grenzformel (36b) wachsen und - als Folge hiervon - der SiN-Abstand sowie die negative Partialladung am

Stickstoff größer werden (vgl.dazu Kap.2.2.2.1 und Kap.2.2.2.3).

2.2.2.3 NMR-Spektren

Die mit der Adduktbildung verbundene Übertragung negativer Ladungsanteile vom Donor über das ungesättigte Si- und N-Atom bis auf das gesättigte Si-Atom der Si=N-Si-Gruppierung in ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ dokumentiert sich in einer Hochfeldverschiebung des ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals sowohl des ungesättigten Si-Atoms (stärker ausgeprägt) als auch des gesättigten Si-Atoms bzw. des ${}^{14}\text{N}$ -NMR-Signals. Hierbei wird die Hochfeldverschiebung mit zunehmender Stärke der Koordinationsbindung, d.h. steigender Lewis-Basizität des Donors größer (vgl.Tab.10).

Tabelle 10: NMR-Spektren der Addukte ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$

${}^1\text{H}$ -NMR (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

Verbindung	chemische Verschiebung	Versuch
	Zuordnung	
${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	105.0; 131.1; 99.2(m); 352.8(m)	47
	${}^t\text{Bu}_2\text{Si}$; ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$; H_2CCH_2 ; H_2COCH_2	
${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$	105.0; 125.8; 55.2(t); 189.3; 237.6(q)	62 *
	${}^t\text{Bu}_2\text{Si}$; ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$; CH_3 ; NMe_2 ; NCH_2	
${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	101.9; 121.4; 633.8(m); 689.0(m)	59
	${}^t\text{Bu}_2\text{Si}$; ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$; m/p-H; o-H	

* Die chemischen Verschiebungen sind stark konzentrationsabhängig (s.dort)

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

Verbindung*	chemische Verschiebung
	Zuordnung
$^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	30.5; 25.6; 24.9; 32.3; 24.3; 73.5 C-1; C-2; C-3; C-4; H_2CCH_2 ; H_2COCH_2
$^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$	31.4; 27.8; 24.9; 32.3; 7.56; 44.2; 52.3 C-1; C-2; C-3; C-4; CH_3 ; NMe_2 ; NCH_2
$^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	29.6; 23.5; 31.5; 128.3; 130.2; 132.1; 138.3; 196.0 C-1; C-2/3; C-4; m-C; o-C; p-C; i-C; C=O

* $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$

1 2 3 4

^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

Verbindung	chemische Verschiebung
$^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	1.08; -14.7
$^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$	18.1 ; -13.6
$^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	54.2 ; - 9.64
Zuordnung	$^t\text{Bu}_2\text{Si}$; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$

^{14}N -NMR (14.46 MHz, ppm, C_6D_6):

Verbindung*	chemische Verschiebung
$^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	-330

* Die chemischen Verschiebungen für D = NMe_2Et bzw. $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ wurden nicht bestimmt

2.2.3 Thermolyse

Das Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ zersetzt sich im abgeschmolzenen NMR-Rohr im Solvens Toluol bei 230°C in ein Gemisch zahlreicher Produkte, deren Konstitution bislang nicht aufgeklärt werden konnte (Versuch 47). Der - verglichen mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ - schwächere Komplex ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ dissoziiert bei gelindem Erwärmen einer benzolischen Lösung in die Adduktpartner ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, erkennbar am Verschwinden der dunkelroten Lösungsfarbe (Versuch 59; eine bei RT gesättigte Lösung entfärbt sich bei 80°C fast vollständig). Mehrtägiges Erhitzen bei 80°C führt laut ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu den Produkten der Thermolyse von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in C_6D_6 (vgl.dazu Kap.2.3.1). Die Bildung des Oxaazasilacyclobutans ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ist somit wohl aus sterischen Gründen unter diesen Bedingungen nicht möglich (im Gegensatz dazu reagiert $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bereits bei Normalbedingungen unter Cycloaddition zu $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$; vgl.Kap.1.4.3).

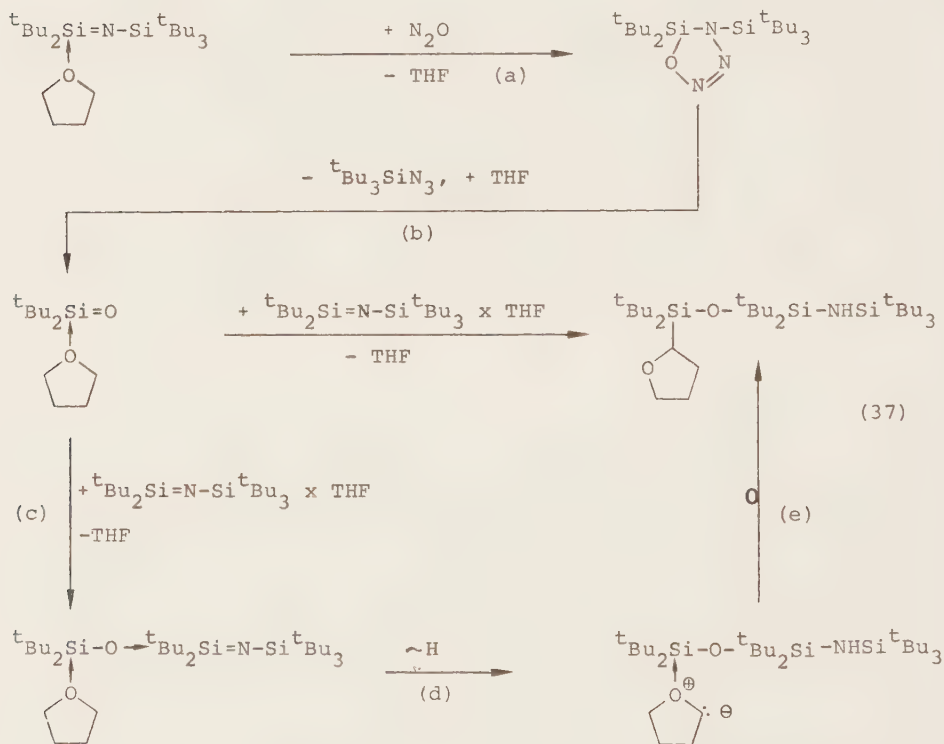
2.2.4 Reaktivität

Die Donoraddukte ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ($\text{D} = \text{THF}, \text{NMe}_2\text{Et}, \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$) liefern bei Einwirkung von Reaktanden in der Regel die gleichen Reaktionsprodukte wie das donorfreie Silanimin selbst, abgesehen vom Donor, der zusätzlich freigesetzt wird (z.B. ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{D} + \text{MeOH}$ bzw. Aceton: Versuche 51,60,64 bzw. Versuche 57,61). In einigen Fällen beobachtet man jedoch - wie in den Kap.2.2.4.1 und 2.2.4.2 ausgeführt wird - ein abweichendes Verhalten der Addukte.

2.2.4.1 Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit N_2O

Das Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ setzt sich in Benzol mit N_2O - anders als ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ (vgl.Kap.2.1.4.4, Gl.31) - unter Bildung von Tetrahydro-1-furanyl- ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{O}-{}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ sowie ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ um (Gl.37; Versuch 99). Aus den in Kap.2.1.4.4 bzw. Kap.3.2.3.2 dargelegten Gründen ist die intermediäre Bildung des Silanons ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ wahrscheinlich, welches hier (Anwesenheit

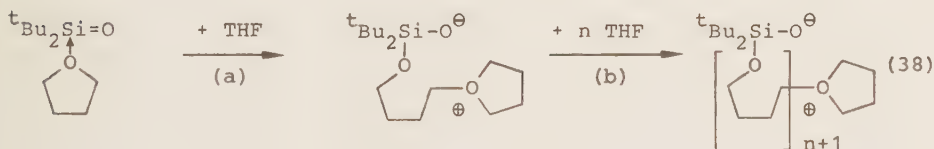
von THF) naturgemäß als Addukt $\text{THF} \rightarrow {}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ anfällt (Gl.37b). Letzteres setzt sich dann wohl mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ unter primärer Bildung des Addukts $\text{THF} \rightarrow {}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{O} \rightarrow {}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (Gl.37c), gefolgt von einer Art Stevens-Umlagerung (Gl.37d,e) zum Endprodukt Tetrahydro-1-furanyl- ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{O}-{}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ um.



Führt man die Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit N_2O nicht in Benzol sondern in THF als Solvens durch, so kommt es gemäß Gl.38 zu einer Polymerisation von THF (Versuch 97). Offensichtlich wird unter diesen Bedingungen der komplexgebundene THF-Ring von nach Gl.37b gebildetem ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O} \times \text{THF}$ durch nucleophilen

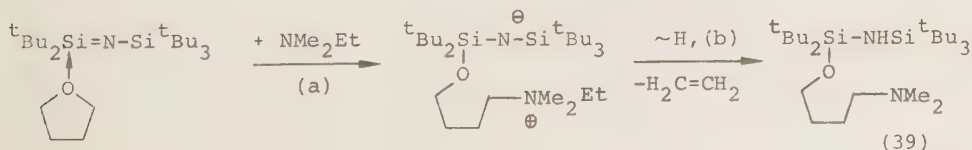
Angriff eines weiteren THF-Moleküls am α -Kohlenstoff geöffnet (Gl.38a; mit der Adduktbildung erhöht sich die Elektrophilie von THF). Das neu hinzugekommene THF-Molekül der gebildeten Verbindung $\text{THF}^{\oplus}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{O}^{\ominus}$ wird dann seinerseits von THF unter Ringöffnung angegriffen, usw. (Gl.38b). Insgesamt kommt es so zu einer durch das Silanon $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ ausgelösten Polymerisation von THF.

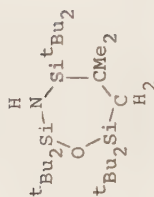
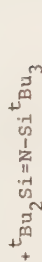
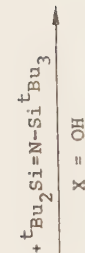
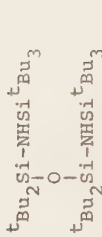
Tatsächlich ist die THF-Polymerisation schon lange bekannt³⁵⁾. Sie läßt sich nach bisherigen Kenntnissen nur durch starke Lewis-Säuren (z.B. BF_3 , SbF_5) auslösen. Hiernach stellen Silanone beachtlich starke Lewis-Säuren dar. Im Gegensatz dazu vermag die Lewis-Säure $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ im Solvens THF selbst bei erhöhter Temperatur keine Polymerisation von THF auszulösen (Versuch 97).



2.2.4.2 Umsetzung von $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit NMe_2Et

Bei der Einwirkung von NMe_2Et auf $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF bildet sich nicht wie im Fall der Umsetzung von $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit NMe_2Et das Addukt $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NMe_2Et , sondern gemäß Gl.39 unter Mitwirkung des Donors THF die Verbindung $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$. Offensichtlich öffnet hier das Nucleophil NMe_2Et den koordinativ gebundenen THF-Ring am α -C-Atom und das dabei entstehende Betain $\text{EtMe}_2\text{N}^{\oplus}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{N}^{\ominus}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (Gl.39a) stabilisiert sich anschließend durch Protonenübertragung von der Ethyl- zur Amidgruppe bei gleichzeitiger Eliminierung von Ethylen (Versuch 50; vgl.auch Kap.1.3,Lit.11).





Schema 2: Reaktionen von $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$

2.3 Diskussion der Ergebnisse

Das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ist bei RT noch instabil, läßt sich aber durch Donoren wie THF oder NMe_2Et stabilisieren (vgl.Kap.1). Mit $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, das sich von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ durch Ersatz von 2 Me- durch sperrigere ^tBu -Gruppen ableitet, konnte nunmehr erstmals ein bei RT metastabiles, donorfreies Silanimin isoliert werden.* In gleicher Weise wie $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2^{10)}$, $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me})^{9)}$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (vgl.Kap.1) vermag auch $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ Lewis-Basen am ungesättigten Si-Atom trotz sterischer Hinderung zu addieren (Bildung der Addukte $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$). Die - verglichen mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ - erhöhte sterische Belastung des ungesättigten Si-Atoms in $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ hat jedoch zur Folge, daß neben der Lewis-Basizität der Donoren D zunehmend deren Sperrigkeit wirksam wird. Während z.B. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ bei Einwirkung von NMe_2Et in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ überführt wird (vgl.Kap.1.1), läßt sich aus $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ durch Zugabe von THF umgekehrt das Addukt $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ gewinnen. Einwirkung von NMe_2Et auf $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ hat demgemäß nicht den Austausch von THF durch NMe_2Et zur Folge; vielmehr führt ein nucleophiler Angriff von NMe_2Et am komplexgebundenen THF-Ring unter Ringöffnung und Eliminierung von $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ zu $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$. Auch bildet $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ im Gegensatz zu $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (vgl.Kap. 1.1) kein Addukt mit NET_3 , überraschenderweise aber mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$. Die Lewis-Basizität der Donoren D hinsichtlich $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ steigt in folgender Reihenfolge: Et_2O , NET_3 (keine Adduktbildung) $< \text{Ph}_2\text{C}=\text{O} < \text{NMe}_2\text{Et} < \text{THF}$.

In analoger Weise wie die Addukte der Silene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2^{10)}$, $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me})^{9)}$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (vgl.Kap.1) können auch die Addukte $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ thermisch unter Eliminierung des Donors D und Rückbildung von freiem $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ zerfallen, was sich durch Abfangen des Silanimins $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit geeigneten Reaktanden (Bildung von Insertionsprodukten, En-Reaktionsprodukten, (2+2)- sowie (2+3)-Cycloaddukten; vgl.Schema 2) zeigen läßt. Anders als das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2^{4)}$ und gleichermaßen wie das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (vgl.Kap.1.4.2) zeigt

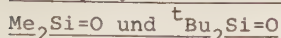
$t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ keine Tendenz zur Bildung von (2+4)-Cycloaddukten mit organischen Dienen wie 1.3-Butadien und 2.3-Dimethyl-1.3-butadien.

Zunehmende sterische Abschirmung der Doppelbindungen in Silenen dokumentiert sich in einer abnehmenden Tendenz zur Dimerisierung unter (2+2)-Eigencycloaddition. Während $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁴⁾ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (vgl. Kap. 1.3) selbst bei niedrigen Temperaturen rasch in die entsprechenden Cyclodimeren übergehen, konnte die Bildung letzterer Produkte im Falle von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me})$ ³⁶⁾ und $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ selbst bei erhöhter Temperatur nicht nachgewiesen werden. Vielmehr beobachtet man bei der Thermolyse des Silanimins $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in C_6D_6 eine Zersetzung und Eliminierung von - seinerseits mit $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ reagierendem - Isobuten sowie zusätzlich die Einschlebung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in die CD-Bindung von C_6D_6 .

*) Vorläufige Mitteilung: N. Wiberg, K. Schurz, Angew. Chem. 97 (1985) 1058.

Ein weiteres bei Raumtemperatur metastabiles, röntgenstrukturanalytisch noch nicht charakterisiertes Silanimin, $i\text{Pr}_2\text{Si}=\text{N}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{Supermesityl} = 2.4.6\text{-Tri-tert.-butylphenyl}$), wurde inzwischen von M. Hesse und U. Klingebiel (Angew. Chem. 98 (1986) 638) bekanntgemacht.

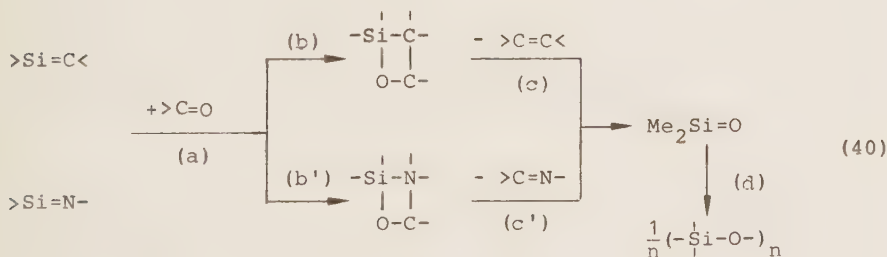
3. Erzeugung und Nachweis der instabilen Silanone



3.1 Reaktionen von Silenen mit Aldehyden und Ketonen³⁷⁾

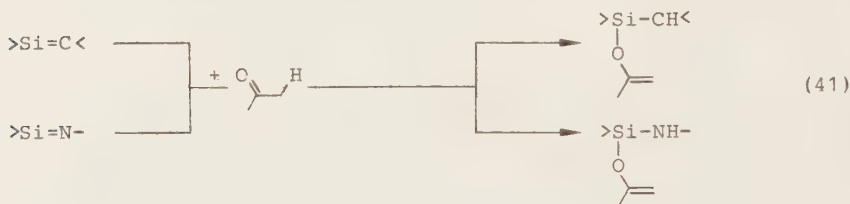
3.1.1 Einleitung

Für die Generierung von Silanonen $\text{R}_2\text{Si=O}$ als reaktive Zwischenstufen werden in der Literatur mehrere Möglichkeiten diskutiert²⁸⁾, wobei allerdings in vielen Fällen sichere Beweise für die intermediäre Existenz der Silanone fehlen. So deutet man etwa die gemäß Gl.40 erfolgende Bildung von Cyclopolysiloxanen $(\text{Me}_2\text{Si=O})_n$ bei Umsetzungen von Silaethenen bzw. Silaniminen^{5,14)} (vgl.auch Kap.1.4.3 u. Kap.2.1.4.3) mit Aldehyden oder Ketonen damit, daß sich die Edukte auf dem Wege über instabile (2+2)-Cycloaddukte in einer der Wittig-Reaktion analogen Umsetzungsfolge (Gl.40a und 40b bzw. 40b') Ethylene bzw. Ketimine und - sich ihrerseits polymerisierende (Gl.40d) Silanone umwandeln²⁸⁾. Es stellte sich in diesem Zusammenhang die Frage nach der Realität der postulierten Reaktionszwischenstufen in Gl.40. Die nachfolgenden Ausführungen sollen zur Beantwortung dieser Frage beitragen³⁷⁾.



Enolisierbare Aldehyde und Ketone (Wasserstoff am α -C-Atom) wie z.B. Aceton reagieren mit Silaethenen und Silaniminen gemäß Gl.41 in der Regel rascher unter Bildung von En-Reaktionsprodukten (Lit.11,28,38; vgl. auch Kap.1.4.2 und Kap.2.1.4.2) als unter Bildung von (2+2)-Cycloaddukten (vgl.Gl.40b,b').

Für Studien im Zusammenhang mit Gl.40 verwendet man in folgedessen mit Vorteil nicht enolisierbare Oxoverbindungen wie Benzaldehyd oder Benzophenon.



3.1.2 Bildung und Zerfall von Oxasilacyclobutanen. -

Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und $\text{PhHC}=\text{O}$

Bei der Umsetzung der $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Quelle $\text{Me}_2\text{SiX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_4$) bei -10°C in Anwesenheit von Benzophenon bildet sich in praktisch quantitativer Ausbeute das intensiv gelb gefärbte (2+4)-Cycloaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (Silaoxin; vgl. Gl.42)⁵⁾. Letzteres läßt sich thermisch in das farblose (2+2)-Cycloaddukt (Silaoxetan) von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ umlagern (s.nachfolgend); die Umwandlung erfolgt zudem nahezu quantitativ (Silaoxetan und Silaoxin entstehen somit kinetisch bzw. thermodynamisch kontrolliert im Molverhältnis von ca. 0:1 bzw. 1:0; zur Umsetzung des ebenfalls als $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Quelle wirkenden Azasilacyclobutans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N-SiMe}_3$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bei 100°C siehe Lit. 39 und 40).

Mit dem Silaoxetan $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ wurde erstmals ein Verbindungsbeispiel aus der Klasse der - in der Regel instabilen - Oxasilacyclobutane gewonnen. Ein zeitlich später dargestelltes und von den Autoren fälschlicherweise als erstes Silaoxetan vorgestelltes Verbindungsbeispiel⁴¹⁾ wurde inzwischen von anderer Seite in Frage gestellt⁴²⁾ (bzgl. weiterer bekannt gewordener Silaoxatane vgl. Lit. 43).

Anders als Benzophenon setzt sich Benzaldehyd mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (aus $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -78°C) offenbar

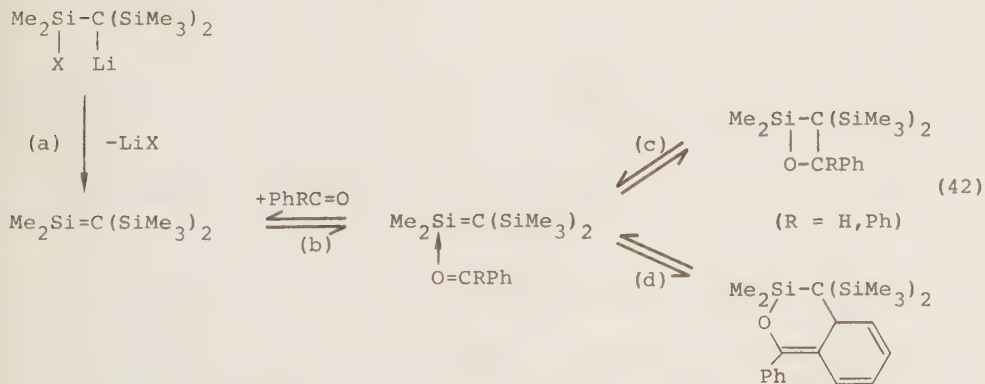
ausschließlich unter Bildung des (2+2)-Cycloaddukts

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{PhHC}=\text{O}$ im Sinne von Gl.40a,b,c um (s.auch Lit.44).

Dieses ist allerdings unter den Reaktionsbedingungen instabil und somit nicht isolierbar. Die Bildung des Zersetzungsprodukts $\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ weist auf das Oxasilacyclobutan $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{PhHC}=\text{O}$ als Reaktionszwischenstufe hin ($\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ist formal das (2+2)-Cycloreversionsprodukt des postulierten Oxasilacyclobutans). Weiterhin entsteht eine Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung $2 \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{Me}_2\text{Si}=\text{O} + 2 \text{Br}$, der möglicherweise die Konstitution

$\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ zukommt (Versuch 80).

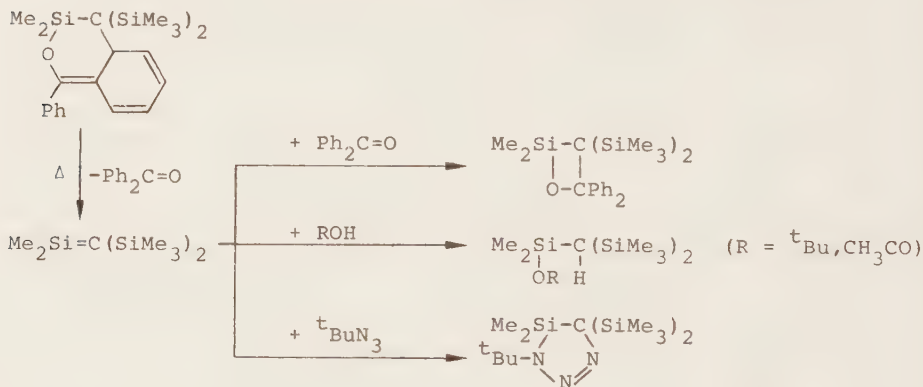
Gemäß dem oben Gesagten sind (2+2)-Cycloaddukte von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ wie auch $\text{PhHC}=\text{O}$ thermodynamisch stabiler als entsprechende (2+4)-Cycloaddukte.



Die Bildung der Cycloaddukte gemäß Gl.42 könnte statt auf dem diskutierten Wege 42 a,b,c,d über $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ als Reaktionszwischenstufe auch auf dem Wege einer direkten Addition des Lithiumorganyls $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ an $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{PhHC}=\text{O}$ mit nachfolgender LiX-Eliminierung aus den gebildeten Additionsprodukten erfolgen. Dieser Möglichkeit widersprechen im Falle der

Umsetzung mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ Konkurrenzabfangversuche mit Ph-N=N-Ph bzw. mit Me_3SiN_3 , also mit Reaktanden, die sich mit $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ erwiesenermaßen auf dem Wege über freies $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ umsetzen^{2,3,4)}. Gegen diese Möglichkeit spricht zudem der rasche Reaktionsablauf trotz der beachtlichen Sperrigkeit des Lithiumorganyls $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ und der sehr tiefen Reaktionstemperaturen (-78°C im Falle der Umsetzung mit $\text{PhHC}=\text{O}$).

Erhitzt man Lösungen des Silaoxins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Anwesenheit potentieller Fänger für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ wie $^t\text{BuOH}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ und $^t\text{BuN}_3$ (Lit.45), so bilden sich ausschließlich die entsprechenden Abfangprodukte von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (Insertions- bzw. (2+3)-Cycloadditionsprodukte; vgl.Schema 3), was gegen eine zwischenzeitliche Existenz des Silanons $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ spricht.



Schema 3: Reaktionen des Silaoxins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$

Die Thermolyse einer Lösung des Silaoxetans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ führt nur in Gegenwart von MeOH (geringer Überschuß) quantitativ zum Silaethenabfangprodukt $\text{Me}_2\text{SiOMe-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ³⁶⁾. Me_3SiN_3 ⁵⁾ bzw. $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (Versuch 4) reagieren unter sonst vergleichbaren Bedingungen nur zu ca.50 bzw. 80% zu den entsprechenden (2+3)-Cycloaddukten, während ca.50 bzw. 20% des Silaoxetans auf anderen Wegen unter Bildung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und Polysiloxanen zerfallen. Die Zersetzung des Silaoxetans erfolgt somit nicht vergleichbar eindeutig wie im Falle des Silaoxins

(näheres dazu siehe weiter unten). In Abwesenheit von Silaethen-fängern wandelt sich das Silaoxin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bei ca. 100°C wie besprochen in das (2+2)-Cycloaddukt (Silaoxetan) um (s.Schema 3), welches seinerseits thermisch in ein Produktgemisch zerfällt (s.Schema 4). Erwärmt man demgemäß das Silaoxin in C_6H_6 auf 90°C , so bildet sich zunächst im wesentlichen nur das Silaoxetan, dann (nach ca.3h, d.h. ca 1/3-Umsatz) in steigendem Ausmaß zusätzlich Silaoxetan-Thermolysat. Nach 40 h hat sich das Silaoxin vollständig in das Silaoxetan verwandelt, welches zu diesem Zeitpunkt seinerseits bereits zu ca. 20% zerfallen ist (ca.50% Zerfall nach 1000 h)⁴⁵⁾.

Durch Me_3SiCl , das hinsichtlich $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht als Fänger wirkt^{39,40)}, läßt sich der Silaoxetan-Zerfall aus bisher unbekannten Gründen hemmen⁵⁾. Thermolysiert man infolgedessen das Silaoxin in Anwesenheit der 3.4-fachen Molmenge Me_3SiCl ⁴⁵⁾ (Solvens C_6H_6), so erfolgt die vollständige Umwandlung in das Silaoxetan praktisch ohne Bildung von Silaoxetan - Thermolyseprodukten.

Eine Bildung von Silaoxetan aus Silaoxin beobachtet man verständlicherweise auch als Folge der Thermolyse von Silaoxin in Anwesenheit schlechter Silaethenfänger, die nicht wirkungsvoll mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ um das Silaethen konkurrieren. Somit steigt der Prozentanteil an gebildetem Silaoxetan auf Kosten des Anteils an Fängerprodukten mit abnehmender Reaktivität des Fängers, also in der Reihe ROH , $^t\text{BuN}_3$ ($\text{R} = ^t\text{Bu}$, CH_3CO ; keine Silaoxetanbildung) $> \text{Me}_3\text{SiX}$ ($\text{X} = \text{OMe}$, NMe_2 , Cl ; nur Silaoxetanbildung^{5,45)}).

Für Thermolysen des Silaoxetans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Anwesenheit von Silaethenfängern gilt zum Teil entsprechendes: Bessere Fänger (z.B. MeOH in kleinem Überschuß³⁶⁾) reagieren mit dem Silaoxetan ausschließlich unter Bildung von Silaethenfängerprodukten (neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$; s.Schema 4), schlechtere Fänger (z.B. DMB , Me_3SiOMe ⁵⁾) bedingen zusätzlich die Bildung von Silaoxetan-Zersetzungsprodukten, deren Ausbeuten bei gleichzeitiger Anwesenheit von Me_3SiCl als Hemmer des Silaoxetan-Zerfalls vermindert werden.

Zum Teil reagieren jedoch auch gute Silaethenfänger (z.B. Me_3SiN_3 ⁵⁾; $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$, Versuch 4; MeOH als Solvens³⁶⁾, s.Schema 4) mit dem Silaoxetan in anderer Richtung (Bildung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ neben weiteren, nicht näher charakterisierten Produkten). Je nach ihrer Geschwindigkeit verlaufen diese Reaktionen zusätzlich zu den Silaethenabfangreaktionen (z.B. mit Me_3SiN_3 und $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$) bzw. ausschließlich (z.B. mit MeOH als Solvens).

Der thermische Zerfall des Silaoxetans in Abwesenheit von Reaktanden führt nach höherer als erster Reaktionsordnung³⁶⁾, in ca. 60%-iger Ausbeute zu $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, neben bisher nicht näher identifizierten Produkten, deren relative Molekülmassen sich zum Teil um 74 ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$) bzw. vielfache von 74 unterscheiden, bei denen es sich jedoch nicht (oder nur untergeordnet) um Polycyclosiloxane $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ handelt (vgl.Schema 4; Versuche 81,82). Eine Rückbildung des Silaoxins bzw. die Bildung des Silaethendimeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisen, d.h. das Gleichgewicht $\text{Silaoxin} \rightleftharpoons \text{Silaoxetan}$ in Gl.42 liegt weitgehend auf der Silaoxetan-Seite, und die Konzentration an freiem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ im Gleichgewicht mit Silaoxetan ist bei Temperaturen, bei denen die Silaoxetan-Thermolyse bereits mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt, noch zu klein für eine wirkungsvolle Stabilisierung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch (2+2)-Eigencycloaddition (sie ist allerdings genügend hoch für eine wirkungsvolle Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit geeigneten Fängern; s. oben). Thermolysiert man das Silaoxetan in Anwesenheit von Et_3SiH , einem nicht mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagierenden, erprobten Fänger für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ (vgl.Kap.3.2.3.1 und Lit.34), so beobachtet man keine Bildung des Silanon-Fängerproduktes $\text{Me}_2\text{SiH}-\text{O}-\text{SiEt}_3$ (vgl.Schema 4). Somit zersetzt sich das Silaoxetan nicht unter (2+2)-Cycloreversion in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und freies, durch Et_3SiH abfangbares $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$. Die Bildung des Ethylens muß also auf anderen Wegen erfolgen (Versuch 83).

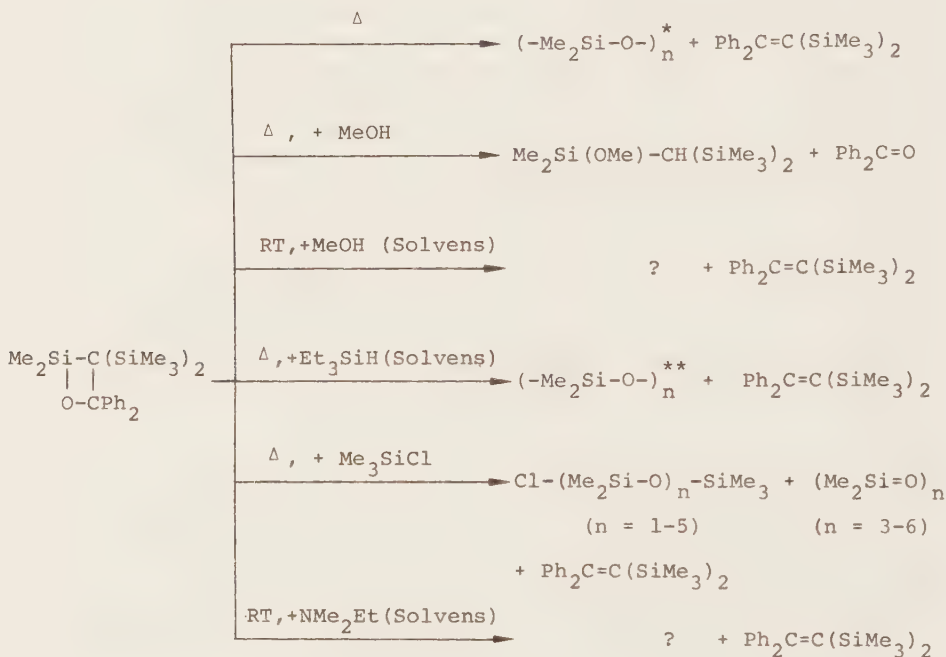
Thermolysiert man aber das Silaoxetan in Anwesenheit von Me_3SiCl , einem sehr schlechten Fänger für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, so entstehen nicht die gleichen Produkte wie in Abwesenheit von Me_3SiCl ⁵⁾. Laut Massenspektrum besteht das Zersetzungsgemisch nunmehr aus Verbindungen des Typs $\text{Cl}-(\text{Me}_2\text{Si}-\text{O})_n-\text{SiMe}_3$ ($n = 1-5$) sowie $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ ($n = 3-6$) neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (vgl.Schema 4).

Die Thermolyse des Silaoxetans in Anwesenheit von Me_3SiCl und Me_3SiOMe führt zusätzlich noch zum Methoxysilan $\text{MeO}-(\text{Me}_2\text{Si-O})_n-\text{SiMe}_3$ ($n = 1-3$; Bildung eventuell durch Einwirkung von Me_3SiOMe auf $\text{Cl}-(\text{Me}_2\text{Si-O})_n-\text{SiMe}_3$) sowie zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ (Abfangprodukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch $\text{Me}_3\text{Si-OMe}^{5)}$). Zersetzt man andererseits das Silaoxetan bei Temperaturen um 100°C in Anwesenheit von Me_3SiN_3 , also einem guten Fänger für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, so bilden sich sowohl die typischen Silaethen-Abfangprodukte von $\text{Me}_3\text{SiN}_3^{5)}$ als auch Zersetzungsprodukte des Silaoxetans ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $(-\text{Me}_2\text{Si-O})$ -Polymere in etwa gleichen Ausbeuten⁵⁾.

Noch rascher als in Anwesenheit von Me_3SiN_3 zerfällt das Silaoxetan in MeOH oder NMe_2Et als Solvens und Reaktionspartner (vgl. Schema 4). Bereits bei RT bildet sich unter diesen Bedingungen $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in quantitativer Ausbeute neben weiteren, noch nicht identifizierten Produkten³⁶⁾.

Der Weg der Produktbildung ist in letzterem Reaktionsfalle noch unklar. Er verläuft nach den Ergebnissen des Abfangversuches mit Et_3SiH wohl nicht über das freie Silanon $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$. Denkbar wäre im Zusammenhang mit der Umsetzung des Silaoxetans in Gegenwart von Me_3SiCl ein Angriff des elektrophilen (lewis-sauren) Siliciums in Me_3SiCl am Sauerstoff des Silaoxetans. In der Folge käme es so zu einer Verdrängung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und zur Bildung von $\text{Cl-Me}_2\text{Si-O-SiMe}_3$, welches sich seinerseits mit dem Silaoxetan zu $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Cl}-(\text{Me}_2\text{Si-O})_2-\text{SiMe}_3$ umsetzen würde usw. (die Polycyclosiloxane $(\text{Me}_2\text{Si-O})_n$ könnten aus den gebildeten Chlorsilanen durch Me_3SiCl -Eliminierung hervorgehen). Für diesen Mechanismus der Reaktion des Silaoxetans mit Me_3SiCl spricht, daß sich elektrophileres Me_3SiN_3 rascher bzw. sperrigeres, d.h. weniger elektrophiles $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ nicht oder nur untergeordnet mit dem Silaoxetan unter $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ - Verdrängung umsetzt (Lit.5, Versuch 4). Die hemmende Wirkung von Me_3SiCl auf den normalen Silaoxetan-Zerfall ließe sich dann mit einer Unterdrückung des elektrophilen Angriffs von Silaoxetan-Molekülen untereinander auf Grund der Blockierung des Silaoxetan-Sauerstoffs durch Me_3SiCl erklären (vgl. hierzu auch die Diskussion der Ergebnisse). Die Wirkung von NMe_2Et auf das Silaoxetan deutet aller-

dings darauf, daß für den Silaoxetan-Zerfall in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und andere Produkte nicht ausschließliche Elektrophile, sondern (zusätzlich) Nucleophile wirksam werden müssen.



* bzgl. "n" vgl. Versuche 81, 82

** bzgl. "n" vgl. Versuch 83

Schema 4: Reaktionen des Silaoxetans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$

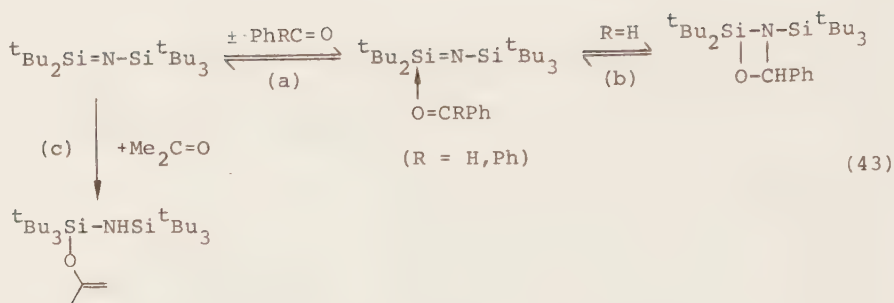
3.1.3 Bildung und Zerfall von Oxaazasilacyclobutanen

3.1.3.1 Reaktionen von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und $\text{PhHC}=\text{O}$

Das metastabile Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ bildet mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ gemäß Gl.43a das Addukt $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow {}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$, welches in dunkelroten Kristallen anfällt (vgl.Kap.2.2.1; Versuch 59; Lit.19). Es lagert sich - wohl als Folge sterischer Behinderung - nicht nach Gl.43b in das (2+2)-Cycloaddukt um; statt dessen dissoziiert das Addukt $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow {}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ bei gelindem Erwärmen einer benzolischen Lösung in die Adduktpartner, was sich im Verschwinden der dunkelroten, bei Abkühlung wieder auftretenden Lösungsfarbe zu erkennen gibt. Das bei RT in kleiner Gleichgewichtskonzentration gemäß Gl.43a vorliegende Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ läßt sich durch geeignete Reaktanden wie Aceton (Gl.43c; Versuch 61) abfangen und dadurch "sichtbar" machen.

Im Unterschied zu $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bildet der weniger sperrige Benzaldehyd ($\text{PhHC}=\text{O}$) mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ ein (2+2)-Cycloaddukt (Versuch 74; vgl.Kap.2.1.4.3). Wieder entsteht wohl gemäß Gl.43a ein Addukt ($\text{PhHC}=\text{O} \rightarrow {}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$). Hierauf weist die tiefblaue Farbe, die nach Zugabe des ersten Tropfens $\text{PhHC}=\text{O}$ zu einer auf -125°C gekühlten Lösung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in Pentan spontan auftritt. Das Addukt $\text{PhHC}=\text{O} \rightarrow {}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ lagert sich aber selbst bei -125°C rasch nach Gl.43b in das (2+2)-Cycloaddukt um. Bereits kurze Zeit nach Zugabe des letzten Tropfens $\text{PhHC}=\text{O}$ zur kalten Pentanlösung verschwindet die blaue Farbe.

Das farblose, feste (2+2)-Cycloaddukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O}$, das erste Beispiel eines Oxaazasilacyclobutans, zersetzt sich beim Erwärmen auf dem Wege 43b,a wieder in $\text{PhHC}=\text{O}$ und - durch geeignete Reaktanden abfangbares - Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$. Beispielsweise führt 50-minütiges Erwärmen von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O}$ in Anwesenheit von Aceton (Benzol als Solvens) quantitativ zum En-Reaktionsprodukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OC}(\text{Me})=\text{CH}_2)-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ (Gl.43c; Versuch 75). Hinweise auf einen Zerfall von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O}$ in das Ketimin $\text{PhHC}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ und das Silanon ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ ergaben sich nicht.



3.1.3.2 Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$

Während wachsende sterische Behinderungen die (2+2)-Cycloaddition von Silaniminen und organischen Oxoverbindungen zunehmend hemmen, führen umgekehrt abnehmende sterische Behinderungen zu steigender Instabilität der Oxaazasilacyclobutane. Setzt man dementsprechend donorfreies Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (dargestellt gemäß Gl.44a aus dem Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{tBu}_3\text{SiN}_3$ in Benzol bei 80°C (Lit.14,15,16,21; Versuch 85)) oder die Silaniminaddukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ (D = THF bzw. NMe_2Et) in C_6H_6 bzw. Et_2O bei RT (Lit.11; Versuche 93,95) mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ um (vgl.Tab.11), so entstehen in quantitativer Reaktion das Ketimin $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ sowie das farblose, feste, sehr hydrolyseempfindliche Oxaazadisilacyclobutan $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ (die Umsetzung letzterer Verbindung mit H_2O im Verhältnis 2:1 führt in Et_2O bei RT rasch zu $\text{O}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$; Gl.44g; Versuch 100). Das erhaltene Produkt $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ deutet auf die intermediäre Bildung des Oxaazasilacyclobutans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$. Letzteres, aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ (D = THF, NMe_2Et) und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ auf dem Wege 44b bzw. 44c hervorgehende Produkt ist aber offensichtlich unter den Reaktionsbedingungen instabil und setzt sich nach Gl.44d seinerseits rasch mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ um.

Bei tiefen Temperaturen (Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Et_2O bei -78°C; Versuch 94) läßt sich letztere Reaktion (Gl.44e) teilweise unterdrücken; das unter diesen Bedingungen entstehende (2+2)-Cycloaddukt zerfällt gemäß Gl.44f unter $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ -Eliminierung in $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -haltige Polymere

nicht unter (2+2)-Cycloreversion in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$; das Oxaazadisilacyclobutan $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ bzw. " $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ " entstehen daher durch direkte Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (oder $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$) bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (vgl. Kap. 3.1.4) und nicht durch Cycloaddition von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$) bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$.

Tabelle 11: Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in An- und Abwesenheit des ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$)-Fängers Et_3SiH

Quelle	T(°C) Lsm.		% -Anteil			Vers.
			$\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ O-SiMe ₂	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})^*_n$	HMe ₂ SiOSiEt ₃	
$\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}-\text{N}=\text{N}$	80	C ₆ H ₆	100 (50+50)	0	-	85
"	110	Et ₃ SiH	100 (50+50)	0	0	86
$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF	RT	C ₆ H ₆	100 (50+50)	0	-	93
"	-78	Et ₂ O	54 (27+27)	46	-	94
$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NMe ₂ Et	RT	Et ₂ O	100 (50+50)	0	-	95
"	RT	Et ₃ SiH	100 (50+50)	0	0	95

* nicht näher bestimmte höhere Polymere (keine Cyclopolysiloxane wie $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_{3/4/5}$)

3.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Die eingangs gestellte Frage nach der intermediären Bildung von (2+2)-Cycloaddukten bei der Reaktion von Silaethenen bzw. Silaniminen mit Oxoverbindungen ist mit ja zu beantworten. Zunächst entstehen in rascher reversibler Reaktion Addukte $>C=O \rightleftharpoons Si=X$ ($X = C(SiMe_3)_2$ bzw. NSi^tBu_3), die sich - ebenfalls reversibel - in die entsprechenden (2+2)-Cycloaddukte gemäß Gl.42 bzw. Gl.43 umlagern, sofern es die sterischen Verhältnisse erlauben, oder die gegebenenfalls parallel hierzu bzw. ausschließlich in andere Produkte übergehen. Beispielsweise setzen sich die Silene $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$, $Me_2Si=N-Si^tBu_3$ und $^tBu_2Si=N-Si^tBu_3$ mit Aceton (Lit.39,46; Lit.14,16, Kap.1.4.2; Lit.24, Kap.2.1.4.2; entsprechendes gilt für andere enolisierbare Oxoverbindungen²⁸⁾) rascher zu En-Reaktionsprodukten (vgl.Gl.41) als zu (2+2)-Cycloaddukten um; auch reagiert $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit $Ph_2C=O$ schneller zum (2+4)- als zum (2+2)-Cycloaddukt (vgl.Gl.42).

In der Reihe $Ph_2C=O$, $PhHC=O$ sinkt die (2+4)- und wächst relativ hierzu die (2+2)-Cycloadditionstendenz der Oxoverbindungen hinsichtlich $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$; auch bildet $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit $Ph_2C=O$ ausschließlich ein (2+4)-, $Me_2Si=N-Si^tBu_3$ aber offenbar nur ein (2+2)-Cycloaddukt. Die Ergebnisse lassen sich bisher nicht einheitlich deuten. Eine Rolle spielen wohl sterische Effekte (wachsende sterische Behinderungen begünstigen die Bildung kleinerer Ringe), das Ausmaß der π -Konjugation in den (2+4)-Cycloaddukten (im Silaoxin $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \times Ph_2C=O$ größer als im hypothetischen (2+4)-Cycloaddukt aus $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ und $PhHC=O$) sowie die Stärke der Komplexbindung in den Addukten $PhRC=O \rightleftharpoons Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ ($R = H, Ph$) bzw. $Ph_2C=O \rightleftharpoons Me_2Si=N-Si^tBu_3$ bzw. $PhRC=O \rightleftharpoons ^tBu_2Si=N-Si^tBu_3$ ($R = H, Ph$), d.h. die Lewis-Basizität der Oxoverbindungen hinsichtlich der ungesättigten Siliciumverbindungen (die Komplexbindungsstärke beeinflusst die Elektrophilie des Aromaten und des ungesättigten C-Atoms der Verbindungen $Ph_2C=O$ bzw. $PhHC=O$).

Die gebildeten (2+2)-Cycloaddukte aus Umsetzungen von Silaethenen bzw. Silaniminen mit Oxoverbindungen treten in der Regel nur als

Zwischenprodukte auf (s.unten). Sie lassen sich offensichtlich nur dann isolieren, wenn die Substituenten der (2+2)-Cycloaddukte wie im Falle von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ oder $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O}$ räumlich weder zu klein noch zu groß sind. Sterisch weniger behinderte (2+2)-Cycloaddukte wie etwa $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{PhHC}=\text{O}$ oder $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ sind unter den Darstellungsbedingungen zersetzlich, sterisch überladene (2+2)-Cycloaddukte wie $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bilden sich nicht. Die Synthese von Oxasilacyclobutanen stellte aus diesen Gründen lange Zeit ein Problem dar (vgl.Lit.42,47), das sich erst in jüngster Zeit durch Gewinnung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und anderen Silaoxetanen⁴³⁾ lösen ließ.

Die eingangs gestellte Frage nach der intermediären Bildung von freien Silanonen bei Reaktionen von Silaethenen bzw. Silaniminen mit Oxoverbindungen muß im Falle der weiter oben diskutierten Umsetzungen verneint werden. Zwar bilden sich aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ oder $\text{PhHC}=\text{O}$ bzw. aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bzw. aus $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{PhHC}=\text{O}$ auf dem Wege über (2+2)-Cycloaddukte die nach Gl.40c bzw. 40c' geforderten Ethene bzw. Ketimine, jedoch erfolgt die Produktbildung wohl nicht über freie Silanone. Dies zeigt sich u.a. in der Metastabilität gerade der sterisch überladenen (2+2)-Cycloaddukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O}$ sowie der höheren Ordnung der Thermolyse des Silaoxetans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (monomolekulare (2+2)-Cycloreversionen von Oxasilacyclobutanen oder Oxaazasilacyclobutanen gemäß Gl.40c bzw.40c' sollten durch raumbeanspruchende Substituenten, bimolekulare Folgereaktionen umgekehrt durch kleine Substituenten gefördert werden).

In analoger Weise wie Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und $\text{PhHC}=\text{O}$ verlaufen wohl allgemein Reaktionen von Silenen mit Oxoverbindungen im Normalfall nicht über freie Silanone. Sicherlich ermöglichen jedoch geeignete Substituenten in den Edukten oder möglicherweise hohe Reaktionstemperaturen einen Wittig-analogen Ablauf der Umsetzungen von Silenen mit Oxoverbindungen. Die oben geschilderten Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit Oxoverbindungen erfolgen unter vergleichsweise

milden Bedingungen (-78°C bis $+110^{\circ}\text{C}$). Die in der Literatur beschriebenen Umsetzungen von Silenen mit Oxoverbindungen erfolgen demgegenüber bei Temperaturen um 600°C (Gewinnung von Silaethenen aus: Silacyclobutanen (Lit.48-54), (2+4)-Cycloaddukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ und $\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ⁴⁷⁾, (2+2)-Cycloaddukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$ und $\text{PhHC}=\text{O}$ ⁵⁵⁾, Silyldiazomethanen^{42,56)} und Silylketonen⁵⁷⁾; Gewinnung von Silaniminen aus: 1.2-Azasilacyclobutanen⁵⁸⁾, Silylaziden⁵⁹⁾ und in einigen Fällen bei Raumtemperatur (Gewinnung von Silaethenen durch Bestrahlung von Vinyl- und Phenyl-disilanen⁶⁰⁾, Tris(silyl)silylketonen⁴³⁾). Als Oxoverbindungen wurden u.a. Aldehyde $\text{RHC}=\text{O}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, Ph, Vi, Pr) sowie Ketone $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ ($\text{R} = \text{Me}$, $(\text{CH}_2)_5$, Ph, m- ClC_6H_4 , p- MeC_6H_4) und $\text{RMeC}=\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, m- FC_6H_4 , Vi) eingesetzt.

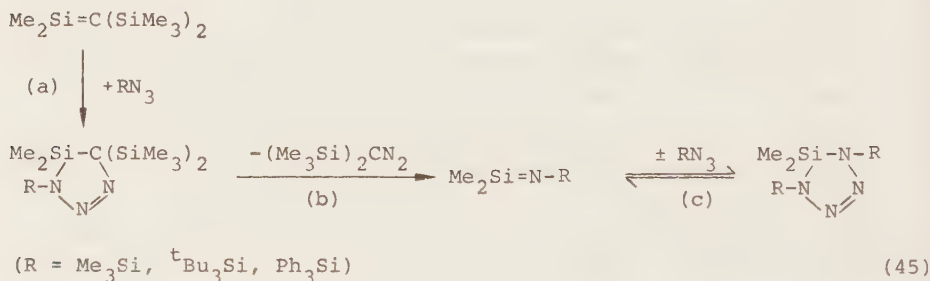
Die isolierten (2+2)-Cycloaddukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bzw. $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O}$ können unter (2+2)-Cycloreversion zerfallen, allerdings nicht in freies Silanon $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ bzw. $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ und Ethen $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. Ketimin $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (Gl.40), sondern in das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. Silanimin $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ sowie die entsprechende Oxoverbindung, d.h. in die Edukte, aus denen sie erzeugt wurden. Letztere Reaktionen spielen aber bei nichtisolierbaren Oxa- bzw. Oxaazasilacyclobutanen offensichtlich keine Rolle, da sie rascher unter Bildung von Alkenen bzw. Ketiminen neben anderen Produkten zerfallen (vgl. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{PhHC}=\text{O}$, $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$).

Ab initio Studien der Reaktion des Silaethens $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ mit $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ haben ergeben⁶¹⁾, daß die (2+2)-Cycloreversion des (2+2)-Cycloaddukts aus $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ sowohl in die Edukte als auch in das Silanon $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ gleichermaßen stark endotherm ist ($\Delta\text{H} > 200 \text{ kJ/mol}$), daß aber die Umwandlung des Cycloaddukts in $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ und Polysiloxane exotherm verläuft ($\Delta\text{H} < -120 \text{ kJ/mol}$). Die Bildung letzterer Produkte soll durch eine bimolekulare Reaktion des (2+2)-Cycloaddukts $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2 \times \text{H}_2\text{C}=\text{O}$ eingeleitet werden, wobei - im Sinne des Besprochenen - der erste Schritt in einem elektrophilen Angriff vom Ring-Si-Atom eines Moleküls am O-Atom eines zweiten Moleküls besteht.

3.2 Reaktionen von Silenen mit $N_2O^{34)}$

3.2.1 Einleitung

Silaethene⁶⁾¹⁴⁾¹⁶⁾ lassen sich durch Reaktion mit Aziden auf dem Weg über (2+3)-Cycloaddukte (Silatriazoline; Gl.45a) unter sehr milden Bedingungen in Silanimine umwandeln (Gl.45b). Silanimine addieren ihrerseits Azide unter Bildung von (2+3)-Cycloaddukten (Silatetrazolinen), welche bei leicht erhöhter Temperatur wieder unter Rückbildung der ungesättigten Siliciumverbindungen zerfallen^{14,16)}, so daß Azide Silanimine zu speichern vermögen (vgl.Gl.45c)



Diese Entdeckungen regten zur Beantwortung folgender Fragen an: Lassen sich ungesättigte Siliciumverbindungen wie Silaethene und Silanimine durch Reaktion mit N_2O auf dem Wege über (2+3)-Cycloaddukte in Silanone umwandeln? Addieren Silanone N_2O in reversibler Reaktion unter Bildung von (2+3)-Cycloaddukten, d.h. vermag N_2O Silanone zu speichern?

Zur Erzeugung der extrem reaktiven und deshalb nur sehr kurzlebigen Silanone werden in der Literatur Wittig-Reaktions-analoge Umsetzungen von Silaethenen und Silaniminen mit Aldehyden und Ketonen, Umsetzungen von Silylenen ($\text{R}_2\text{Si}:$) mit sauerstoffliefernden Reagenzien (Epoxide, Sulfoxide, N_2O) sowie thermische und photochemische (2+4)-Cycloreversionen von Cycloaddukten aus Silanonen mit Benzolderivaten diskutiert²⁸⁾. Nach eigenen Untersuchungen (vgl.Kap.3.1;Lit.37) treten im Normalfall bei Reaktionen von Sila-

ethenen bzw. Silaniminen mit Oxoverbindungen allerdings keine freien Silanone auf. Entsprechendes gilt möglicherweise für die Oxygenierungen von Silylenen²⁸⁾.

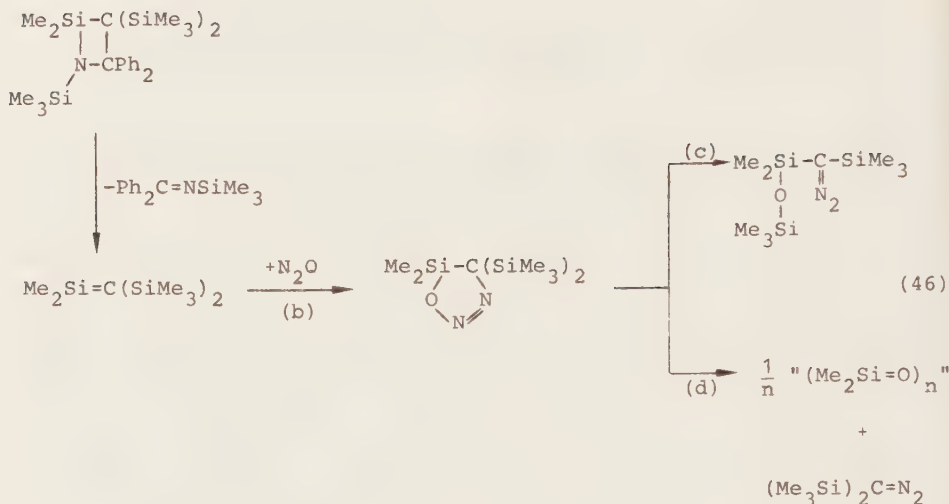
3.2.2 Bildung und Zerfall eines Oxadiazasilacyclopentens.-

Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit N_2O

Generiert man das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O gemäß Gl.46a durch thermische Zersetzung des Azasilacyclobutans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Anwesenheit von N_2O (Molverhältnis Azasilacyclobutan : N_2O ca. 1:3; Versuch 84) bei 150°C , so bilden sich - wohl nach Gl.46b,c,d auf dem Wege über das (2+3)-Cycloaddukt

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{N}_2\text{O}$ - einerseits die Diazoverbindung $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si}-\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)$, andererseits $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ und (Me_2SiO) -haltige, nicht näher untersuchte Polymere " $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ " (Cyclopoly-mere $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ mit $n = 3, 4, 5$ entstehen nicht; die Ausbeute an $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si}-\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)$ sinkt mit steigenden Reaktionstemperaturen auf Kosten der gemäß Gl.46d gebildeten Produkte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ und " $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ ": z.B. 32 bzw. 19% $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si}-\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)$ bei 90 bzw. 150°C ; bzgl. der Thermolyse der Silaethenquellen

$\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit von N_2O bei niedrigen Temperaturen vgl.Lit.4,5). Das Diazomethanderivat $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si}-\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)$ ist als intramolekulares Umlagerungsprodukt des wohl intermediär gebildeten (2+3)-Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{N}_2\text{O}$ erklärbar (Wanderung einer Me_3Si -Gruppe vom C-Atom zum O-Atom bei gleichzeitiger oder vorgelagerter Ringöffnung). Die Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ sowie " $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ " könnte andererseits über eine (2+3)-Cycloreversion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{N}_2\text{O}$ auf dem Wege über das Silanon $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ erfolgen.



Zur Überprüfung letzterer Möglichkeit wurde $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ x $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Anwesenheit von N_2O (Molverhältnis ca. 1:3) bei 150°C in Et_3SiH als Solvens und Fänger für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ thermolysiert (Versuch 84; Et_3SiH reagiert nicht mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$). Da sich hierbei kein Insertionsprodukt $\text{Me}_2\text{SiH}-\text{O}-\text{SiEt}_3$ von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ in die SiH -Bindung von Et_3SiH bildet (es entstehen in Ab- und Anwesenheit von Et_3SiH jeweils die gleichen Produkte), zerfällt das (2+3)-Cycloaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ x N_2O offenbar nicht auf dem Wege über freies, durch Et_3SiH abfangbares Silanon $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$. Dieser Befund schließt aber die intermediäre Existenz von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ nicht sicher aus; anwesende andere Reaktanden könnten $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ rascher als Et_3SiH abfangen (z.B. $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si}-\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)$ durch Insertion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ in seine SiO -Bindungen⁶²⁾. In Abwesenheit derartiger Konkurrenten ist Et_3SiH , wie in Kap.3.2.3.1 gezeigt wird, ein guter Fänger für das Silanon $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ (Et_3SiH ist ein schlechter Fänger für ungesättigte Siliciumverbindungen als die polareren und weniger sprerrigen Verbindungen Me_3SiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$) und damit ein geeigneter "Spürhund" für Silanone aus komplikationsfrei funktionierenden Silanonquellen).

Generiert man $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ x $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$) in Anwesenheit von N_2O und gleichzeitig Me_3SiCl (Me_3SiCl reagiert

nicht mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O bei 150°C^5), so entsteht neben $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si}-\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ und " $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ " zusätzlich die Verbindung $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{O}-\text{SiMe}_3$, deren Bildung über eine Insertion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ in die SiCl -Bindung von Me_3SiCl erklärt werden kann. Es sind aber auch andere Entstehungsmöglichkeiten denkbar, wie z.B. Reaktion von Me_3SiCl mit " $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ ". Ausgeschlossen werden kann allerdings eine $(\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{O}-\text{SiMe}_3)$ -Bildung durch direkte Umsetzung des (2+3)-Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{N}_2\text{O}$ mit Me_3SiCl , da die Ausbeuten der thermisch aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{N}_2\text{O}$ erhältlichen Produkte $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si}-\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ durch anwesendes Me_3SiCl nicht verändert werden.

Der Sachverhalt wurde nicht weiter geklärt, da mit den nachfolgend zu besprechenden Reaktionen von Silaniminen mit N_2O eine Möglichkeit zur komplikationsfreien (d.h. ohne Bildung von Nebenprodukten wie $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si}-\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)$ erfolgenden) Erzeugung von Silanonen aufgefunden wurde.

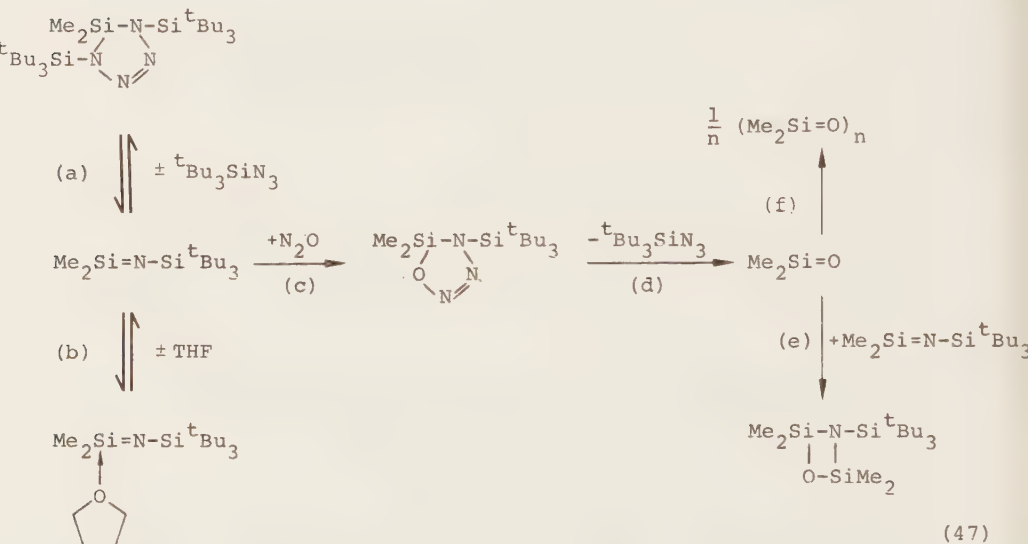
3.2.3 Bildung und Zerfall von Oxatriazasilacyclopenten

3.2.3.1 Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O

Generiert man das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in Et_2O gemäß Gl.47a durch thermische Zersetzung des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Anwesenheit von N_2O (Molverhältnis ca. 1:3) bei 80°C , so bildet sich - wohl auf dem Wege 47c über das (2+3)-Cycloaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{N}_2\text{O}$ - neben ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ - das Oxaazadisilacyclobutan $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ (Versuch 88; vgl.Tab.12). Somit zerfällt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{N}_2\text{O}$ nicht analog wie das (2+3)-Cycloaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{N}_2\text{O}$ (vgl.Kap.3.2.2, Gl.46) unter intramolekularer Umlagerung in ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}_3$. Dies erklärt sich damit, daß die wandernde Silylgruppe in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{N}_2\text{O}$ einen längeren Wanderweg und - wohl wegen sterischer Behinderung - eine geringere Wandertendenz hat als die wandernde Silylgruppe in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{N}_2\text{O}$.

In analoger Weise erhält man durch Reaktion der Silanimin-Quelle $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit N_2O in Et_2O bei RT auf dem Wege 47b,c über $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{N}_2\text{O}$ wieder neben ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ die Verbindung

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ (Versuch 96 ; vgl. Tab. 12). In diesem Falle bildet sich aber gemäß Gl. 47a zusätzlich durch Reaktion von entstandenem $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ mit noch vorhandenem Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ das (2+3)-Cycloaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ (letztere Verbindung ist bei RT - anders als bei 80°C - stabil).



Ersichtlicherweise sind $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ und das Sila-tetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Bu}_3\text{SiN}_3$ Folgeprodukte der um das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ konkurrierenden Fänger N_2O und $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$. Da diese beiden Produkte selbst bei großem N_2O Überschuß (Molverhältnis $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ zu N_2O ca. 1:16; Versuch 96) noch in vergleichbarer Menge entstehen, ist die Reaktivität von N_2O bezüglich $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ wesentlich kleiner als die von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$. Als Folge hiervon ist offensichtlich die Geschwindigkeit der (2+3)-Cycloaddition von N_2O an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ - anders als die von Silylaziden - bereits kleiner als die Geschwindigkeit des Zerfalls der gebildeten (2+3)-Cycloaddukte, so daß N_2O -Addukte wie $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{N}_2\text{O}$ zum Unterschied von R_3SiN_3 -Addukten^{14, 16)} nur als reaktive Zwischenstufen auftreten (entsprechendes gilt für

das (2+3)-Cycloaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{N}_2\text{O}$, vgl. Kap. 3.2.2). Die Zerfallsprodukte der (2+3)-Cycloaddukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{N}_2\text{O}$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{N}_2\text{O}$ entstehen somit in Anwesenheit von ihren Vorstufen ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$), mit denen sie weiterreagieren können (s. nachstehend).

Das Produkt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ setzt sich aus je einem Molekül $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ zusammen. Folglich deutet dessen Bildung auf das Silanon $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ als Reaktionszwischenstufe, das aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und N_2O (über ein (2+3)-Cycloaddukt) hervorgehen und mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ zum (2+2)-Cycloaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ weiterreagieren könnte (Gl. 47c,d,e). Zur Überprüfung einer möglichen intermediären Existenz von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ wurde das Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Anwesenheit von N_2O (Molverhältnis ca. 1:20) bei 90°C in Et_3SiH bzw. Me_3SiOMe bzw. Me_3SiCl als Reaktionsmedium und ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$)-Fänger thermolysiert (Versuche 92a,b,c; vgl. Tab. 12; die genannten Fänger reagieren unter den gegebenen Bedingungen nicht mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$). Hierbei entstehen die ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$)-Fängerprodukte $\text{Me}_2\text{SiH}-\text{O}-\text{SiEt}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{SiOMe}-\text{O}-\text{SiMe}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{O}-\text{SiMe}_3$ in quantitativer Ausbeute (geringer Überschuß an N_2O und Fänger (Et_3SiH bzw. Me_3SiOMe ; Lsm.: C_6H_6) führt ausschließlich zur Bildung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$; Versuch 91; vgl. Tab. 12). Demnach zerfällt das (2+3)-Cycloaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{N}_2\text{O}$ wohl in der Tat ausschließlich auf dem Wege über freies, selbst durch Et_3SiH abfangbares Silanon $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ (bzgl. der Fängerqualitäten von Et_3SiH vgl. das in Kap. 3.2.2 Gesagte).

Erhöht man im Falle der Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Gegenwart von N_2O den Anteil an N_2O (Molverhältnis Silatetrazolin zu N_2O ca. 1:10), so bilden sich neben $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ zusätzlich auf dem Wege 47a,c,d,f Cyclopolysiloxane $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ ($n = 3, 4$; Versuch 89). Eine weitere Erhöhung des N_2O -Anteils (Molverhältnis Silatetrazolin zu N_2O ca. 1:20) führt letztendlich ausschließlich zu $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ (n hauptsächlich 4) sowie $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ -haltigen, nicht näher untersuchten hochviskosen Polymeren (Versuch 90; vgl. Tab. 12). Die Bildung des (2+3)-Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O} \times \text{N}_2\text{O}$ des Silanons $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ mit N_2O läßt sich selbst unter den zuletzt genannten Bedingungen NMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Nicht ausgeschlossen werden kann

natürlich die Bildung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O} \times \text{N}_2\text{O}$ in kleiner Gleichgewichtskonzentration, falls N_2O in hoher Konzentration vorliegt.

Ersichtlicherweise stellen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ und $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ Folgeprodukte der um das Silanon $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ konkurrierenden Fänger $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ dar. Steigende N_2O Konzentration führt naturgemäß zu abnehmender Konzentration an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (wachsende Geschwindigkeit der Bildung des (2+3)-Cycloaddukts $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{N}_2\text{O}$) und damit auch zu abnehmender Aktivität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bei der Konkurrenz um $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$. Als Folge hiervon wächst die Ausbeute an Silanonpolymeren.

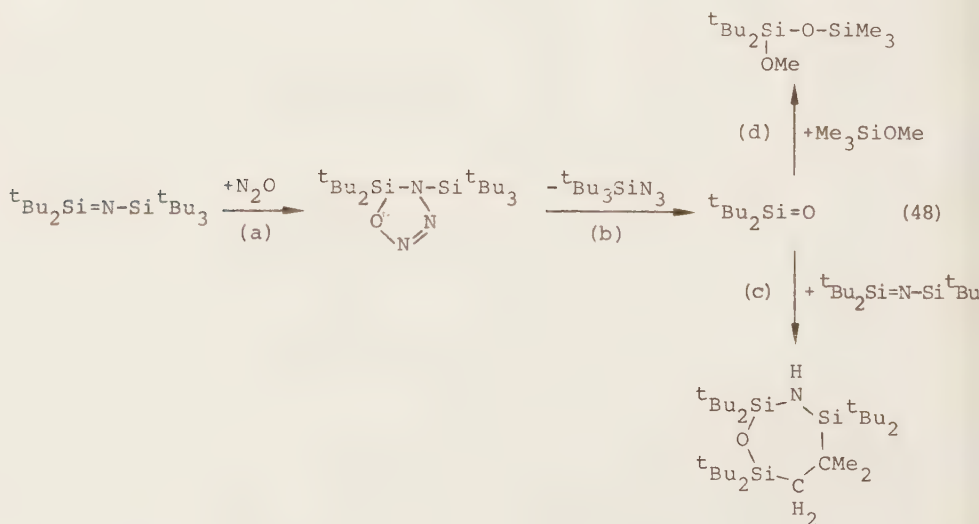
Tabelle 12: Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O in An- und Abwesenheit der $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Fänger Et_3SiH bzw. Me_3SiCl bzw. Me_3SiOMe

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ - Quelle	T(°C)	Lsm.	Fänger	Molverh. >Si=N- :N ₂ O :Fänger	%Anteil			Versuch
					$\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ O-SiMe ₂	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_{3/4}$	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})^e_n$	
$\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ 	80	Et ₂ O	-	1:3:-	100 (50+50)	0	0	88
"	80	Et ₂ O	-	1:10:-	74 (37+37)	14/12	0	89
"	90	Et ₂ O	-	1:20:-	0	0/60	40	90
"	90	Et ₂ O	Et ₃ SiH	1:3:2	100 (50+50)	0	0	91
"	90	Et ₂ O	Me ₃ SiOMe	1:3:2	100 (50+50)	0	0	91
"	90	Et ₃ SiH	Et ₃ SiH	1:20:42	0	0	0	92a
"	90	Me ₃ SiOMe	Me ₃ SiOMe	1:20:48	0	0	0	92b
"	90	Me ₃ SiCl	Me ₃ SiCl	1:20:53	0	0	0	92c
$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF	RT	Et ₂ O	-	1:16:-	74 (37+37) ^{d)}	0	0	96

a) $\text{Me}_2\text{SiH}-\text{O}-\text{SiEt}_3$; b) $\text{Me}_2\text{SiOMe}-\text{O}-\text{SiMe}_3$; c) $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{O}-\text{SiMe}_3$; d) zusätzlich sind 26% Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x Bu_3SiN_3 entstanden; e) nicht näher bestimmte höhere Polymere

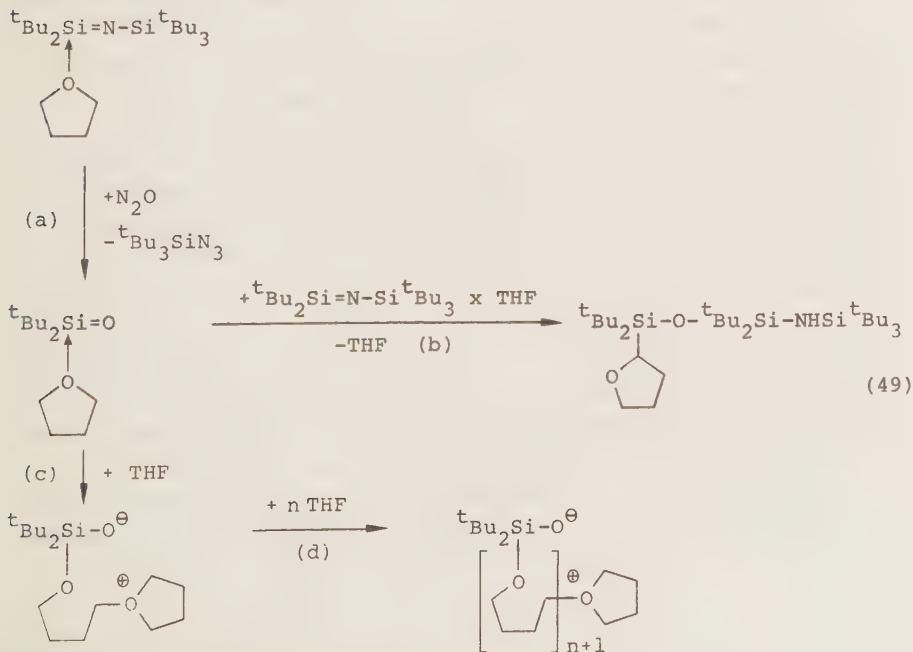
3.2.3.2 Reaktionen von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O

Läßt man auf das isolierbare, in Benzol gelöste, metastabile Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ gemäß Gl.48 bei RT (bzw. bei -78°C im Solvens Toluol) N_2O einwirken (Molverhältnis Silanimin zu N_2O ca. 1:8), so entsteht - wohl auf dem Wege 48a,b,c über das (2+3)-Cycloaddukt $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{N}_2\text{O}$ sowie das Silanon $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ - ein Produkt, dessen Molekülmasse sich als Summe der Massen des Silanons $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ und des Silanimins $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ergibt (Versuch 98). Wie im Falle der analogen Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O isoliert man somit eine Verbindung, welche sowohl ein Molekül Silanon als auch ein Molekül Silanimin enthält. Allerdings vereinigen sich $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ und $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ offenbar aus sterischen Gründen nicht - wie $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ - zu einem (2+2)-Cycloaddukt, sondern in anderer Weise (bzgl. eines denkbaren Bildungsweges des erhaltenen Oxaazatrisilacycloheptans vgl. Kap. 2.1.4.4, Gl.31). Die intermediäre Existenz des Silanons $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ läßt sich durch anwesendes Me_3SiOMe , welches $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ in Form des Insertionsproduktes $t\text{Bu}_2\text{SiOMe}-\text{O}-\text{SiMe}_3$ von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ in die SiO -Bindung von Me_3SiOMe abfängt, indirekt "sichtbar" machen (vgl. Gl.48d).



Weiterhin sprechen für $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ als Reaktionszwischenprodukt Umsetzungen von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O in Anwesenheit von THF: Setzt man das Addukt $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in C_6H_6 mit N_2O bei RT um (Molverhältnis Addukt zu N_2O ca. 1:10), so entsteht gemäß Gl. 49a,b Tetrahydro-1-furanyl- $t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{O}-t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ (Versuch 99). Plausibles Reaktionszwischenprodukt ist das Silanon $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$, welches - in Anwesenheit von THF - als Addukt $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O} \times \text{THF}$ anfallen muß (bzgl. eines möglichen Bildungsweges des Reaktionsendproduktes in Gl.49b vgl.Kap.2.2.4.1, Gl.37).

Führt man die Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit N_2O nicht in C_6H_6 , sondern in THF als Solvens durch, so kommt es gemäß Gl. 49a,c,d zu einer Polymerisation von THF, ausgelöst durch nucleophilen Angriff eines freien THF-Moleküls am α -C-Atom des komplexgebundenen THF-Rings. Das neu hinzugekommene THF-Molekül der gebildeten Verbindung $\text{THF}^\oplus-(\text{CH}_2)_4-t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{O}^\ominus$ wird dann seinerseits von THF unter Ringöffnung angegriffen usw. (vgl.auch Kap.2.2.4.1). Da die THF-Polymerisation nach bisherigen Erkenntnissen nur durch starke Lewis-Säuren ausgelöst wird³⁵⁾, sind offenbar Silanone ebenfalls starke Lewis-Säuren.



3.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Nach dem Besprochenen bilden sich Silanone als Folge der Einwirkung von N_2O auf Silaethene möglicherweise, als Folge der Einwirkung von N_2O auf Silanimine mit hoher Wahrscheinlichkeit als reaktive Zwischenprodukte. Wegen ihrer beachtlichen Lewis-Acidität entstehen sie allerdings in basischen Lösungsmitteln wie Et_2O wohl nicht in freier, sondern nur in gebundener Form als Solvensaddukte $R_2Si=O \times \text{Solvens}$. Letztere könnten ohne Zwischenbildung von freien Silanonen aus den (2+3)-Cycloaddukten $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \times N_2O$ bzw. $Me_2Si=N-Si^tBu_3 \times N_2O$ durch nucleophilen Angriff von Lösungsmittelmolekülen an der Me_2Si -Gruppe hervorgehen und dann - wiederum ohne Zwischenbildung von freien Silanonen - mit sich selbst oder mit anwesenden Reaktanden zu den Endprodukten weiterreagieren (im Sinne einer Cycloreversionshilfe durch Basen erfolgt z.B. die Spaltung des Azasilacyclobutans $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \times Ph_2C=N-SiMe_3$ in das Silaethen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ und das Ketimin $Ph_2C=N-SiMe_3$ (Gl.46) in THF rascher als in weniger basischem Et_2O^{40}). In nicht-basischen Lösungsmitteln wie C_6H_6 könnten andererseits anwesende Reaktanden wie Me_3SiCl oder Me_3SiOMe die Funktion der Basen übernehmen und mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2 \times N_2O$ bzw. $Me_2Si=N-Si^tBu_3 \times N_2O$ unter Verdrängung von $(Me_3Si)_2CN_2$ bzw. $^tBu_3SiN_3$ zu $(Me_2Si=O)$ -Addukten der Reaktanden abreagieren, die sich anschließend in die Endprodukte umwandeln würden.

Ein entsprechender Reaktionsverlauf erscheint im Falle der Zersetzung von $Me_2Si=N-Si^tBu_3 \times N_2O$ in Et_3SiH als Solvens und zugleich als Fänger für $Me_2Si=O$ unwahrscheinlich (Et_3SiH wirkt nicht basisch), so daß die Bildung von $Me_2SiH-O-SiEt_3$ als Folge der Thermolyse von $Me_2Si=N-Si^tBu_3 \times ^tBu_3SiN_3$ in Anwesenheit von N_2O in Et_3SiH auf die intermediäre Existenz von "freiem" Silanon $Me_2Si=O$ weist. Darüber hinaus ist auch eine Verdrängung von $^tBu_3SiN_3$ aus $^tBu_2Si=N-Si^tBu_3 \times N_2O$ durch nucleophilen Me_3SiOMe -Angriff am Si-Atom der $^tBu_2Si$ -Gruppe aus sterischen Gründen unwahrscheinlich, so daß die Bildung von $^tBu_2SiOMe-O-SiMe_3$ als Folge der Umsetzung von $^tBu_2Si=N-Si^tBu_3$ mit N_2O in Anwesenheit von Me_3SiOMe ebenfalls für eine zwischenzeitliche Silanonbildung spricht.

Eine Speicherung von Silanonen durch N_2O ist offensichtlich (selbst bei tiefen Temperaturen) nicht möglich; (2+3)-Cycloaddukte von $R_2Si=O$ ($R = Me, {}^tBu$) mit N_2O bilden sich - anders als solche von $R_2Si=N-Si^tBu_3$ ($R = Me, {}^tBu$) mit N_2O nicht. Der Grund könnte thermodynamischer Natur sein und daher rühren, daß die Stabilität der (2+3)-Cycloaddukte von $R_2Si=Y$ mit $Z=N=N$ ($Y, Z = C, N, O$) für $Y = Z = O$ besonders klein ist (die Bildung von (2+3)-Cycloaddukten mit $Y/Z = C/N, C/O, N/N, N/O$ wurde beobachtet, s. oben und Lit.14,16). Die Ursache könnte aber auch kinetischer Natur sein und darauf zurückgehen, daß die (2+3)-Cycloadditionstendenz ungesättigter Siliciumverbindungen in der Reihe Silaethene > Silanimine > Silanone sowie der Reaktanden in der Reihe Azide > N_2O sinkt (vgl. hierzu Lit.21 und oben) und somit im Falle des $R_2Si=O/N_2O$ -Systems besonders klein ist.

Silaethene und Silanimine stabilisieren sich in der Regel durch Dimerisierung. Da mit der Dimerisierung eine Erhöhung der Koordinationszahl der ungesättigten Si-Atome verbunden ist, läßt sie sich durch raumbeanspruchende Substituenten am ungesättigten System hemmen. Als Folge hiervon werden Silene wie etwa $Me_2Si=C(SiMe_3)(Si^tBu_2Me)^{6)}$ und ${}^tBu_2Si=N-Si^tBu_3^{24)}$ isolierbar. Analoges gilt nicht für das Silanon ${}^tBu_2Si=O$, das trotz seiner sperrigen ${}^tBu$ -Gruppen nur als reaktive Zwischenstufe nachgewiesen werden kann. Dies geht wohl einerseits auf ungenügende sterische Behinderung der Doppelbindung zurück, andererseits ermöglicht die hohe Aggressivität (Acidität) der Silanone andere Wege der Stabilisierung, welche sterisch weniger hemmbar sind als die Dimerisierung (vgl. hierzu die Bildung des Oxaazatrisilacycloheptans gemäß Gl.48c aus ${}^tBu_2Si=O$ und ${}^tBu_2Si=N-Si^tBu_3$). Aus letzterem Grunde dürfte die Erzeugung eines unter Normalbedingungen metastabilen Silanons sehr schwierig sein. Möglich erscheint demgegenüber die Isolierung eines Silanon-Donoraddukts, sofern sich ein Donor finden läßt, der hinsichtlich des Silanons beständig ist. THF ist nach den bisherigen Ergebnissen (vgl. Gl.49) kein geeigneter Donor.

C. Experimenteller Teil

1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden

1.1. Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter strengstem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff an einer Hochvakuumapparatur unter Verwendung von Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Der käufliche, nachgereinigte Stickstoff (5.0) wurde zur Entfernung von Restsauerstoff über einen auf 200°C geheizten Kupferkatalysator und anschließend zur Trocknung durch Glasrohre geleitet, die mit Molekularsieb (5A⁰) und P₂O₅ (mit Indikator) gefüllt waren. Zur Evakuierung diente eine Ölpumpe sowie eine Quecksilberdiffusionspumpe.

Die verwendeten Lösungsmittel Diethylether und Tetrahydrofuran bzw. Pentan wurden in Umlaufapparaturen über Natrium/Benzophenon bzw. K-Na-Legierung zur Entfernung von Sauerstoff und Wasser rückflußgekocht. Benzol, Toluol, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄, Cyclohexan, Heptan und Dibutylether werden über Molekularsieb 4A⁰, Methanol und Ethanol über Molekularsieb 3A⁰ aufbewahrt.

Um bei Raumtemperatur gasförmige Verbindungen wie Propen, Isobuten, Methylvinylether sowie N₂O von Wasserspuren abzutrennen wurde wie folgt verfahren: Die gewünschte Gasmenge wurde in einem Kolben bei -196°C ausgefroren und anschließend in das Reaktionsgefäß (z.B. ein angesetztes NMR-Rohr) bei -78°C/ÖV umkondensiert.

1.2. Meßmethoden

Für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

Varian FT 80 A
Jeol FX 90 Q
Bruker WP/AS 200
Bruker AM 360

Als Standard wurden verwendet:

^1H -NMR: $i\text{-C}_6\text{D}_6$, $i\text{-Toluol-d}_8$, $i\text{-CDCl}_3$, $i\text{-Et}_2\text{O-d}_{10}$ (Referenzsignal durch Restprotonengehalt), $i\text{-C}_6\text{H}_6$, $i\text{-Et}_2\text{O}$, $i\text{-THF}$, $i\text{-Pentan}$, $i\text{-C}_6\text{H}_{12}$, $i\text{-TMS}$ für CCl_4 .

^2H -NMR: $i\text{-C}_6\text{D}_6$, $i\text{-CDCl}_3$ (Probe in C_6H_6 bzw. CHCl_3 gelöst)

^7Li -NMR: ext.- LiCl in D_2O

^{13}C -NMR: $i\text{-C}_6\text{D}_6$, $i\text{-Toluol-d}_8$, $i\text{-CDCl}_3$, $i\text{-Et}_2\text{O-d}_{10}$ bzw. $i\text{-Et}_2\text{O}$

^{14}N -NMR: ext.- NH_4NO_3 in D_2O

^{19}F -NMR: ext. CFCl_3 in Aceton- d_6

^{29}Si -NMR: ext.-TMS (im Lösungsmittel der jeweiligen Probe)

Die chemischen Verschiebungen werden bei ^1H -NMR in Hz, bei allen anderen Kernen in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebungen relativ zum Standard ein positives Vorzeichen.

Kopplungen werden wie folgt angegeben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett; J = Kopplungskonstante

An weiteren Meßgeräten wurden verwendet:

- Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325 (Flüssigkeiten als Film, Festsubstanzen in KBr, Hostaflon oder Nujol)
- Massenspektrometer Varian CH7
- Präparativer Hochdruckflüssigkeitschromatograph 830 der Firma Du Pont mit UV- und Brechungsindexdetektor
- Präparativer Hochdruckflüssigkeitschromatograph 600 der Firma Waters mit UV- und Brechungsindexdetektor

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung sauerstoff- bzw. hydrolyseempfindlicher Verbindungen wurden für die Aufnahme der Probe - je nach Dampfdruck - ein Ganzglaseinlaß mit Young-Hahn oder ein beheizbares Quarzröhrchen, das dicht vor der Ionenquelle plaziert wird, verwendet. Bei chlorhaltigen Verbindungen werden die Massenpeaks mit dem häufigeren Isotop (also ^{35}Cl) angeführt. Das Isotopenmuster ergibt sich aus der Anzahl der in den jeweiligen Bruchstücken enthaltenen Halogenatome.

1.3. Analysenmethoden:

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Molekülmassen wurden massenspektrometrisch ermittelt.

2. Ausgangssubstanzen

2.1. Handelspräparate

KF, AgF, NaN_3 , ZnCl_2 , Na, K, Br_2 , Cl_2 , CBr_4 , PhBr, PhCN, PhHC=O , $\text{Ph}_2\text{C=O}$, NMe_2Et , NEt_3 , MeOH, Propen, Isobuten, trans-1.3-Pentadien, cis-1.3-Pentadien, 2.3-Dimethyl-1.3-butadien, Methylvinylether, N_2O , n-BuLi in Hexan, BuLi in Pentan, MeLi in Et_2O , PhLi in Ether/Benzol, Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , Me_2SiHCl , HSiCl_3 , Me_3SiOMe , Me_3SiN_3 , Et_3SiH , Et_3SiOH

2.2. Literaturpräparate

$\text{Me}_2\text{PhSiCl}^{74)}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2^{75)}$, $\text{Me}_2\text{PhSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2^{5)}$,
 $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2^{5)}$, $\text{Me}_2\text{SiF-CBr}(\text{SiMe}_3)_2^{22)}$, $\text{Ph}_2\text{C=N-SiMe}_3^{76)}$,
 2.2-Dimethyl-4.4-diphenyl-1.3.3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan $^{5)}$, 2.2-Dimethyl-4.4-diphenyl-3.3-bis(trimethylsilyl)-1-oxa-2-silacyclobutan $^{5)}$, $^t\text{Bu}_2\text{SiHCl}^{77,76)}$, $^t\text{Bu}_2\text{SiHF}^{77,79)}$,
 $^t\text{Bu}_3\text{SiH}^{77)}$, $^t\text{Bu}_3\text{SiCl}^{77)}$, $^t\text{Bu}_3\text{SiBr}^{77)}$, $^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times 2\text{THF}^{15)}$
 $^t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2^{25)}$, 5.5-Dimethyl-1.4-bis(tri-tert.-butylsilyl)-1.2.3.4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten $^{15)}$, $^t\text{Bu}_2\text{SiHN}_3^{15)}$
 $^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3^{15)}$, $\text{Me}_2\text{SiF-NHSi}^t\text{Bu}_3^{15)}$, $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3^{80,81)}$, $^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3^{82)}$

2.3. Darstellung von Ausgangsverbindungen

2.3.1. Darstellung von $\text{Me}_2\text{SiH-O-SiEt}_3$

Zu 0.61 ml (4.00 mmol) Et_3SiOH und 1 ml (9.26 mmol) NMe_2Et in 40 ml Et_2O tropft man bei RT unter Rühren 0.55 ml (5.00 mmol) Me_2SiHCl (Niederschlag). Nach beendetem Umsatz zieht man bei $-40^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ alles Flüchtige ab (NMe_2Et , Sdp.: 35°C ; Me_2SiHCl , Sdp: 36°C ; Siedepunktangaben bei 1013 hPa). Das so von überschüssigem Amin bzw. Me_2SiHCl befreite Disiloxan $\text{Me}_2\text{SiH-O-SiEt}_3$ wird in 10 ml Pentan aufgenommen, vom unlöslichen $\text{NMe}_2\text{Et} \times \text{HCl}$ abgetrennt und anschließend das Lösungsmittel bei $-40^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ abkondensiert.

Charakterisierung von Triethylsiloxo-dimethylsilan

$\text{Me}_2\text{SiH-O-SiEt}_3$ M_r : 190.44 ($\text{C}_8\text{H}_{22}\text{OSi}_2$)
farblose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (89.55 MHz, Hz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung	Flächenverh.
C_6H_6	15.4 (d, $J=2.93$ Hz); 53.6 (m); 88.7 (m); 448.6 (h, $J=2.93$ Hz)	6 : 6 : 9 : 1
Et_2O	14.0 (d, $J=2.93$ Hz); 53.3 (m); 85.7 (m); 430.9 (h, $J=2.93$ Hz)	6 : 6 : 9 : 1
Et_3SiH	13.4 (d, $J=2.93$ Hz); - 428.5 (h, $J=2.93$ Hz)	6 : - : - : 1
Zuordnung	$\text{Me}_2\text{Si};$ SiH	SiCH_2 CH_3

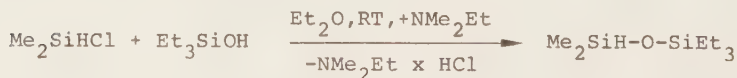
Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int (%)	mögl.Zuordnung
190	2	M^+
175	2	$(M-Me)^+$
161	100	$(M-Et)^+$
133	54	$(M-Et-C_2H_4)^+$
105	43	$(M-Et-2 \times C_2H_4)^+$
103	14	$(MeHSiOSiHCH_2)^+$
91	5	$(MeHSiOSiH_3)^+$
89	5	$(H_2CHSiOSiH_2)^+$
73	7	$(Me_3Si)^+$
53	27	$(Me_2SiH)^+$

Metastabile peaks:

m* _{gef}	m* _{ber}	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
136.5	136.43	190-29 → 161	C_2H_5
110.0	109.87	161-28 → 133	C_2H_4
83.0	82.89	133-28 → 105	C_2H_4

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Me_2SiHCl mit Et_3SiOH in Gegenwart von NMe_2Et in Et_2O bei RT bildet sich neben $NMe_2Et \times HCl$ das Disiloxan $Me_2SiH-O-SiEt_3$.



2.3.2. Darstellung von $t\text{Bu}_3\text{SiNHLi}$

Zu einer Lösung von 8.30 g (38.50 mmol) $t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$ ²⁵⁾ in 100 ml Et_2O tropft man bei RT unter Rühren 24.1 ml (38.56 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.6 m in Hexan). Man entnimmt eine Probe, zieht alles Flüchtige bei RT/ÖV ab, löst den Rückstand in C_6D_6 und mißt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
102.3	$t\text{Bu}_3\text{SiNHLi}$	100	s.u.

Durch Zugabe von Methanol läßt sich $t\text{Bu}_3\text{SiNHLi}$ wieder in das Edukt $t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$ überführen.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$ mit $n\text{-BuLi}$ in Et_2O bei RT entsteht wohl neben Butan quantitativ $t\text{Bu}_3\text{SiNHLi}$.



2.3.3. Darstellung von $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Bu_2O

12.2 g (530 mmol) Natriumdraht und 16.1 g (57.5 mmol) $t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ werden in 225 ml Bu_2O unter kräftigem (!) Rühren 14 Stunden auf 80°C erhitzt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der gelben Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung, die sich mit MeOH in $t\text{B}_3\text{SiH}$ und MeONa überführen läßt. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Benzol verbleibt nach Abziehen alles Flüchtigen bei RT/ÖV als Rückstand $t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times \text{Bu}_2\text{O}$. Nach Abfritten von gebildetem NaBr bzw. überschüssigem Na wird die Molarität der $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ -Lösung nach Zugabe von 0.1 n Salzsäure durch Rücktitration bestimmt.

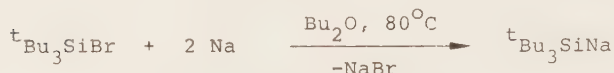
^1H -NMR-Spektrum von $^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times \text{Bu}_2\text{O}$ (89.55 MHz, Hz):

Lsm.	chem. Verschiebung	Flächenverhältnisse
Bu_2O^*	92.1	-
C_6D_6	74.3 (m); 129.2; 275.2 (m)	12 : 27 : 4

Zuordnung: CH_3 ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$; OCH_2

* Sie Signale für $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ sind verdeckt

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Natrium mit $^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ in Bu_2O bei 80°C erhält man neben NaBr quantitativ $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$.



Anmerkung: $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ kann analog dieser Vorschrift auch in THF dargestellt werden, indem man 14 Stunden Rückfluß kocht¹⁵⁾

2.3.4. Darstellung von $\text{Me}_3\text{Si-NLiSi}^t\text{Bu}_3$

0.27 ml (0.52 mmol) MeLi (1.93 m in Et_2O) werden unter Rühren bei RT zu einer Lösung von 0.15 g (0.52 mmol) $\text{Me}_3\text{Si-NHSi}^t\text{Bu}_3$ ¹⁵⁾ in 1 ml THF getropft, wobei augenblicklich eine starke Gasentwicklung einsetzt (CH_4). Nach beendetem Umsatz entnimmt man eine Probe und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (89.55 MHz, Hz, THF):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
1.46; 95.2	1 : 3	$\text{Me}_3\text{Si-NLiSi}^t\text{Bu}_3$	100	s.u.

Nach Zugabe einiger Tropfen MeOH zur ^1H -NMR-Probe bildet sich neben MeOLi wieder das Edukt $\text{Me}_3\text{Si-NHSi}^t\text{Bu}_3$.

Zur weiteren Charakterisierung entnimmt man noch 2 weitere Proben, entfernt bei RT/ÖV alles Flüchtige und nimmt in Et_2O bzw. C_6H_6 auf.

Lsm.	chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung
Et_2O	3.41; 96.4	1 : 3	$\text{Me}_3\text{Si-NLiSi}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$
C_6H_6	33.0 ; 120.8; 304.2	9 : 27 : 4	$\text{Me}_3\text{Si-NLiSi}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$

Ergebnis: Bei der Umsetzung von MeLi mit Me₃Si-NHSi^tBu₃ in THF bei RT bildet sich neben CH₄ rasch das Amid Me₃Si-NLiSi^tBu₃.



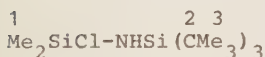
2.3.5. Darstellung von Me₂SiCl-NHSi^tBu₃

Zu einer Lösung von 4.85 ml (40.0 mmol) Me₂SiCl₂ in 25 ml Et₂O tropft man bei RT unter Rühren 100 ml einer 38.5 mmol ^tBu₃SiNHLi enthaltenden etherischen Lösung. Die Reaktionslösung trübt sich augenblicklich ohne merkliche Wärmetönung. Man rührt über Nacht und entnimmt eine Probe. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die quantitative Umsetzung bzgl. eingesetztem ^tBu₃SiNHLi. Man zieht bei RT/ÖV alles Flüchtige ab und sublimiert bei 80°C/ÖV. Das Sublimat wird in Et₂O gelöst und bei -78°C umkristallisiert.

Ausbeute: 9.11 g (29.6 mmol; 77 % d.Th.)

Charakterisierung von

Chordimethylsilyl-tri-tert.-butylsilylamin



M_r = 308.06 (C₁₄H₃₄ClNSi₂)
 farblos, wachsig,
 hydrolyseempfindlich
 Sdp.: 80°C/HV

¹H-NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm.	chem. Verschiebung	Flächenverhältnisse
C ₆ D ₆	40.0; 97.9	2 : 9
CCl ₄	47.1; 100.6	2 : 9
Et ₂ O	46.9; 102.8	2 : 9
THF	47.9; 102.3	2 : 9

Zuordnung: Me₂Si; ^tBu₃Si

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem. Verschiebung: 5.98; 22.8; 30.5

Zuordnung : C-1; C-2; C-3

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3330 ($\nu_{\text{N-H}}$)

<u>Analysen:</u>	% C	% H	% N
ber.:	54.59	11.13	4.55
gef.:	55.31	10.67	4.43

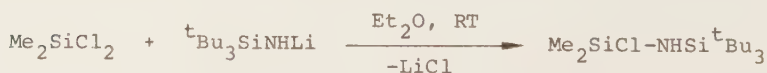
Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int. (%)	mögl. Zuordnung	Cl-Muster
250	46	$(\text{M}-^t\text{Bu})^+$	1 Cl
208	40	$(\text{M}-^t\text{Bu}-\text{C}_3\text{H}_6)^+$	1 Cl
166	100	$(\text{M}-^t\text{Bu}-2 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$	1 Cl
136	15	$(\text{Me}_2\text{Si}_2\text{ClNH})^+$	1 Cl
130	13	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$	-
100	12	$(\text{Me}_2\text{Si}_2\text{N})^+$	-
93	5	$(\text{Me}_2\text{SiCl})^+$	-
57	13	$(\text{Me}_3\text{C})^+$	-

Metastabile peaks:

m^*_{gef}	m^*_{ber}	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
173.0	173.06	250-42 $\longrightarrow$ 208	C_3H_6
132.5	132.48	208-42 $\longrightarrow$ 166	C_3H_6

Ergebnis: Setzt man Me_2SiCl_2 mit $^t\text{Bu}_3\text{SiNHLi}$ in Et_2O bei RT um, so erhält man neben LiCl quantitativ $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$.



Versuch 1: Thermolyse des 1-Aza-2-silacyclobutans

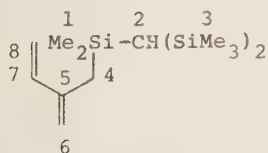
$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Et_2O bei 100°C in Gegenwart von 2-Methyl-1.3-butadien (Isopren)

Eine Lösung von 2.35 g (5.00 mmol) Azasilacyclobutan in 50 ml Et_2O und 75 mmol Isopren werden im abgeschmolzenen und evakuierten Bombenrohr 15 Stunden auf 100°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum sind dabei 100% des eingesetzten Azasilacyclobutans thermolysiert. Neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ haben sich drei Konstitutionsisomere bei der Reaktion zwischen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und Isobuten gebildet (s.u.). Nach Zugabe von 5 ml MeOH (Überführung von gebildetem $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{H}$ und Me_3SiOMe) und anschließendem Abkondensieren aller flüchtigen Anteile bei RT/HV liefert die Destillation bei $60^\circ\text{C}/\text{HV}$ ein Verbindungsgemisch, dessen Auftrennung nach Aufnahme in 4 ml MeOH und 2 ml $^t\text{BuOMe}$ durch HPLC erfolgt. (Säule: ODS; mobile Phase: $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN} = 100:3:2$; k = Kapazitätsfaktor; Ausbeuten refraktometrisch bestimmt):

Verb.Nr.	k	%-Anteil
<u>1</u>	3.37	26
<u>2a</u>	4.72	8
<u>2b</u>	5.06	66

Charakterisierung von

2.2-Dimethyl-4-methylen-1.1-bis(trimethylsilyl)-2-sila-5-hexen



Mr: 284.67 ($\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Si}_3$)
 farblose Flüssigkeit
 Sdp.: $60^\circ\text{C}/\text{HV}$

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem. Verschiebung	Flächenverh.
-65.2; 13.2; 15.3; 165.5/166.4; 452.7 (m); 571.5 (m)	1:18:6:2:4:1

Zuordn.: Si_2CH ; Me_3Si ; Me_2Si ; SiCH_2 ; $=\text{CH}_2$; $=\text{CH}$	

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Ver- : 1.76; 3.29; 3.73; 23.4; 113.8; 115.0; 140.7; 144.7
 schiebung :
 uordnung : q,C-1; d,C-2; q,C-3; t,C-4; t,C-6; t,C-8; d,C-7; s,C-5

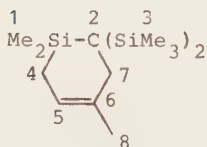
Analysen:

	% C	% H
ber.:	59.07	11.33
gef.:	57.80	10.76

Massenspektrum s.Lit.23

Charakterisierung von

1.1.4-Trimethyl-6.6-bis(tri-
 methylsilyl)-1-sila-cyclohexen



M_r : 284.67 ($\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Si}_3$)
 farbloser Festkörper
 Sdp.: 164°C

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem. Verschiebung	Flächenverh.
13.1; 14.7; 103.0 (m); 149.7 (m); 203.8 (m); 498.2 (m)	18:6:2:3:2:1

Zuordn.: Me_3Si ; Me_2Si ; SiCH_2 ; OCH_3 ; OCH_2 ; $=\text{CH}$	

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Ver- schiebung: 1.24; 2.10; 3.29; 16.1; 26.1; 32.3; 123.2; 135.2

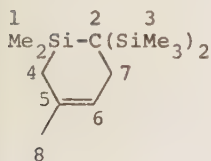
Zuordnung: q,C-1; q,C-3; s,C-2; t,C-4; q,C-8; t,C-7; d,C-5; d,C-6

<u>Analysen:</u>	% C	% H
ber.:	59.07	11.33
gef.:	57.20	10.63

Massenspektrum s.Lit.23

Charakterisierung von

1.1.3-Trimethyl-6.6-bis(tri-
methylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen



M_r : 284.67 ($\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Si}_3$)

farbloser Festkörper

Smp.: 45°C

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chemische Verschiebung

Flächenverh.

10.1; 14.1; 89.3(m); 149.8(m); 199.8(m); 488.3(m) 18:6:2:3:2:1

Zuordnung: Me_3Si ; Me_2Si ; SiCH_2 ; OCH_3 ; OCH_2 ; $=\text{CH}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

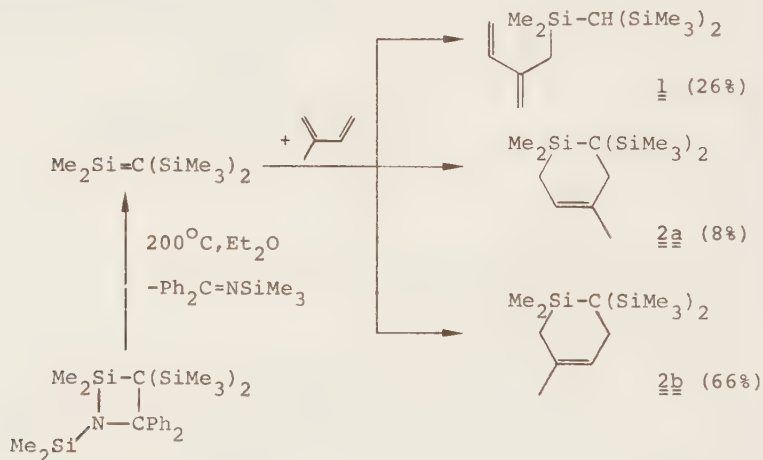
chem.Ver- schiebung : 1.46; 1.91; 2.82; 20.9; 27.3; 28.2; 123.4; 136.5

Zuordnung : q,C-1; q,C-3; s,C-2; t,C-4; t,C-7; q,C-8; d,C-6; s,C-5

<u>Analysen:</u>	% C	% H
ber.:	59.07	11.33
gef.:	57.53	10.64

Massenspektrum s.Lit.23

Ergebnis: Bei der Thermolyse des "Silenspeichers" 1-Aza-3-sila-cyclobutan $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Et_2O bei 100°C in Gegenwart von 25 Äquivalenten Isopren bilden sich neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ die beiden möglichen konstitutionsisomeren (2+4)-Cycloaddukte sowie das En-Reaktionsprodukt.



Versuch 2: Thermolyse des 1-Aza-2-silacyclobutans

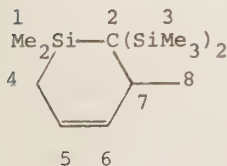
$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Et_2O bei 100°C
in Gegenwart von trans-1.3-Pentadien (trans-
Piperylen)

Eine Lösung von 2.35 g (5.00 mmol) Azasilacyclobutan in 50 ml Et_2O und 25 mmol trans-Piperylen werden im abgeschmolzenen und evakuierten Bombenrohr 15 Stunden auf 100°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum sind dabei 100% des eingesetzten Azasilacyclobutans thermolysiert. Neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ hat sich mit einem Anteil von >99% nur eines der beiden möglichen 2+4-Cycloaddukte von trans-Piperylen an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ gebildet (s.u.). Ein En-Reaktionsprodukt ist - wenn überhaupt - nur in sehr kleiner Menge (<0.5%) entstanden. Nach Zugaben von 5 ml MeOH (Überführung von gebildetem $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{H}$ und Me_3SiOMe) und anschließendem Abkondensieren aller flüchtigen Anteile bei RT/HV liefert die Destillation bei $60^\circ\text{C}/\text{HV}$ ein Verbindungsgemisch, dessen Auftrennung nach Aufnahme in 4 ml MeOH und 2 ml $^t\text{BuOMe}$ durch HPLC erfolgt (Säule: ODS; mobile Phase: $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 100:2.5$; flow = 20 ml/min; k = Kapazitätsfaktor; Ausbeuten refraktometrisch bestimmt):

Verbindung	k	%-Anteil
<u>1</u>	-	<0.5
<u>2a</u>	-	<0.5
<u>2b</u>	4.85	>99

Charakterisierung von

1.1.5-Trimethyl-6.6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen



Mr: 284.67 ($\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Si}_3$)
 farbloser Festkörper
 Smp.: 110°C

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chemische Verschiebung

Flächenverh.

12.3, 17.6, 101.5 (m); 109.4 (d, $J = 7.3\text{Hz}$); 240.0 (m); 487.4 (m); 517.3 (m) 6:18:2:3:1:1

Zuordn.: $\text{Me}_2\text{Si}; \text{Me}_3\text{Si}; \text{SiCH}_2; \text{CH}_3; -\text{CH}; =\text{CH}-; =\text{CH}-$

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Versch.: 2.15/2.23; 3.77/5.46; 11.4; 16.9; 23.8; 33.5; 129.4; 137.5

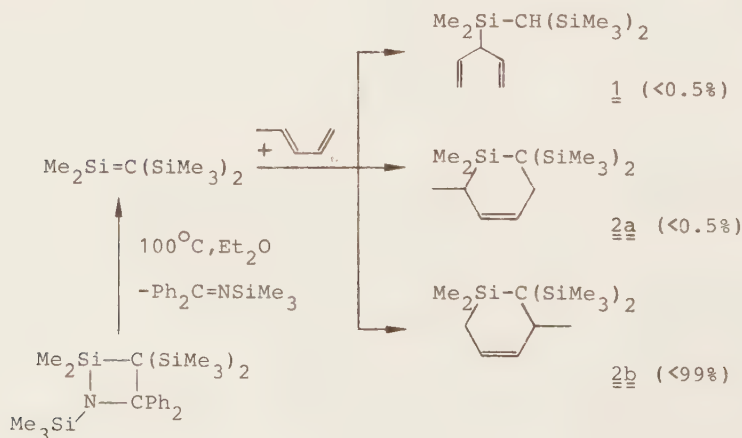
Zuordnung : 2xq, C-1 ; 2xq, C-3 ; s, C-2; t, C-4; q, C-8; d, C-7; d, C-5; d, C-6

Analysen:

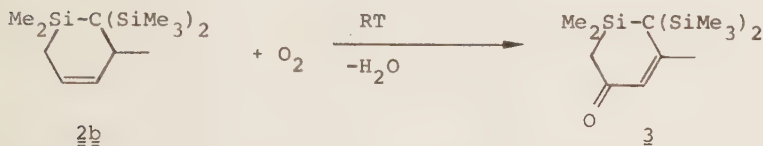
	% C	% H
ber.:	59.07	11.33
gef.:	58.75	10.62

Massenspektrum s.Lit.23

Ergebnis: Bei der Thermolyse des "Silenspeichers" 1-Aza-2-sila-cyclobutan $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Et_2O bei 100°C in Gegenwart von 25 Äquivalenten trans-Piperylen bildet sich neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit hoher Regiospezifität das (2+4)-Cycloaddukt mit einer zum Ringsilicium "meta"-ständigen Methylgruppe.



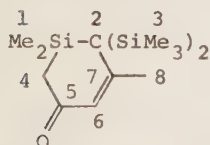
Anmerkung: Das Diels-Alder-Produkt 2b ist gegenüber Luftsauerstoff instabil. So entsteht - wohl über ein Peroxid als Zwischenstufe - nach



die Verbindung 3 als eines von mehreren Oxidationsprodukten.

Charakterisierung von

1.1.3-Trimethyl-2.2-bis(trimethylsilyl)-5-oxa-3-cyclohexen



M_r : 298.65 ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{OSi}_3$)

farbloser Festkörper

Smp.: 215°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chemische Verschiebung

Flächenverh.

3.95; 5.17; 154.1(d, $J=0.97\text{Hz}$); 173.9(br); 552.5(m); 18:6:3:2:1

Zuordn.: Me_3Si ; Me_2Si ; OCH_3 ; SiCH_2 ; $=\text{CH}-$

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Versch.: 0.763; 3.41; 18.1; 29.6; 31.6; 132.4; 157.3; 195.5

Zuordnung : q, C-1; q, C-3; s, C-2; q, C-8; t, C-4; d, C-6; s, C-7; s, C-5

Analysen:

	% C	% H
ber.:	56.31	10.13
gef.:	54.32	9.43

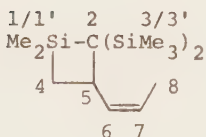
Versuch 3: Thermolyse des 1-Aza-2-silacyclobutans

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Et_2O bei 100°C
in Gegenwart von cis-1.3-Pentadien(cis-Piperylen)

Eine Lösung von 0.470 g (1.00 mmol) 1-Aza-2-silacyclobutan und 200 mmol cis-Piperylen in 15 ml Et_2O wird im abgeschmolzenen und evakuierten Bombenrohr 5 Tage auf 100°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum hat sich dabei neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ das (2+2)-Cycloaddukt von cis-Piperylen an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in quantitativer Ausbeute gebildet (s.u.). Nach Zugabe von 1 ml MeOH (Überführung von gebildetem $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ und Me_3SiOMe) und Abkondensieren aller bei RT/ÖV flüchtigen Anteile verbleibt ein blaßgelbes Gemisch, dessen Trennung nach Aufnahme in 1 ml MeOH durch präparative HPLC erfolgt (Säule: ODS; mobile Phase $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 97:3$; flow = 21 ml/min; Kapazitätsfaktor k für das (2+3)-Cycloaddukt = 4.00).

Charakterisierung von

1.1-Dimethyl-3-(cis-1-propenyl)-2.2-bis(trimethylsilyl)-silacyclobutan



M_r : 284.67 ($\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Si}_3$)
 farbloser Festkörper
 Smp.: 110°C

^1H -NMR(89.55 MHz, Hz):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung
<u>C_6D_6</u>	<u>Et_2O</u>	
15.4/24.2	10.6/18.5	9 : 9 : Me_3Si
25.3/27.0	34.1 (br)	3 : 3 : Me_2Si
114.6 (d, J=9Hz)	106.6 (d, J=8.5Hz)	2 : SiCH_2
140.6 (d/d', J=7/0.9Hz)	146.0 (m)	3 : CH_3
325.1 (m)	329.5 (m)	1 : CH-
466.6 (m)	510.4 (m)	1 : $=\text{CH-}$
520.3 (m)		1 : $=\text{CH-}$

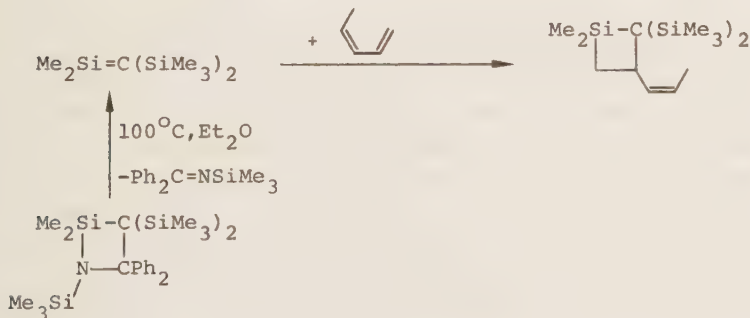
^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem. Versch.: 2.87/4.92; 2.26/3.86; 13.2; 23.0; 24.4; 35.7; 120.2; 138.7
Zuordnung : 2xq, C-3/3'; 2xq, C-1/1'; q, C-8; s, C-2; t, C-4; d, C-5; d, C-7; d, C-6

Analysen:	% C	% H
ber.:	59.07	11.33
gef.:	59.54	11.03

Massenspektrum s. Lit. 23

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silenspeichers 1-Aza-2-sila-cyclobutan $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Et_2O bei 100°C in Gegenwart von 200 Äquivalenten cis-Piperylen bildet sich neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ quantitativ das (2+2)-Cycloaddukt von cis-Piperylen an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$.



Versuch 4: Thermolyse des Silaoxetans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in C_6D_6 in Gegenwart von $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$

0.042 g (0.105 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, 0.063 g (0.316 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ und 0.5 ml C_6D_6 werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr auf 90°C erhitzt, wobei die Lösung im Zuge der Thermolyse die grüngelbe Farbe des gebildeten Diazomethans $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ annimmt. So haben nach 27, 168, 384, 765 Stunden 10, 50, 80, 94 % Silen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ reagiert ($t_{1/2} = 168$ Stunden; $k_1 = 6.90 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$; Reaktion 1. Ordnung).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt nach beendeter Thermolyse folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
-0.44; 80.4	1 : 6	$^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	-	*
6.88	-	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	82**	Lit.5
3.21; 4.19; 16.6-		mehrere Signale deren Zuordnung		
47.4 ; 77.4 ; 100.6		nicht eindeutig möglich ist		

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

** Der Gehalt wurde durch Rechnung ermittelt und zwar unter der Annahme, daß pro generiertem Silen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ nur ein Molekül $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ verbraucht wird, da das Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me} \times ^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ nicht entsteht (bzgl. Insertion vgl.Lit.).

Versuch 5: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit n-BuLi in Pentan

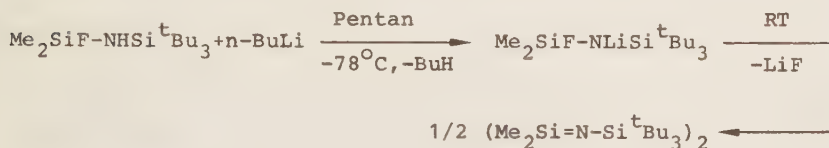
Bei -78°C tropft man zu einer Lösung von 0.093 g (0.319 mmol) $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ in 15 ml Pentan unter Rühren 0.20 ml (0.319 mmol) n-BuLi (1.6 m in Hexan). Man läßt auf RT kommen und engt die RL auf ca. 4 ml ein. Die klare Lösung wird geteilt und in 2 angesetzte NMR-Rohre eingefüllt. Eine Probe (Nr.1) wird auf 0.3 ml eingengt und abgeschmolzen (^1H -NMR-Spektrum s.u.), die andere bei RT/ÖV von allem Flüchtigen befreit und aufbewahrt (Nr.2, s.v 6). Das ^1H -NMR-Spektrum von Probe Nr.1, kurz nach dem Abschmelzen gemessen, zeigt die quantitative Bildung einer neuen Verbindung (89.55 MHz, Hz, Pentan):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
25.4 (J=8.1Hz); 97.7	1 : 1 : 9	$\text{Me}_2\text{SiF}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$	100	Lit.15

Nach längerem Stehen bei RT beginnt sich die Lösung zu trüben und erst nach 7 Monaten zeigt das ^1H -NMR-Spektrum vollständigen Umsatz (89.55 MHz, Hz, Pentan):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
70.1; 110.4	4 : 9	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	100	Lit.15

Ergebnis: Durch Deprotonierung von $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit $n\text{-BuLi}$ in Pentan bei -78°C erhaltenes $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{NLSi}^t\text{Bu}_3$ ist bei RT tagelang haltbar und spaltet LiF bei RT sehr langsam ab. Das so generierte, unter diesen Bedingungen instabile, Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ dimerisiert augenblicklich.



Versuch 6: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{NLSi}^t\text{Bu}_3$ mit Me_3SiCl in C_6H_6

Die bei Versuch 5 erhaltene Probe Nr. 2 wird in C_6H_6 aufgenommen, mit 20 μl frisch umkondensiertem Me_3SiCl versetzt (10% Überschuß) und unmittelbar danach ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen (89.55 MHz, Hz, C_6H_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	Charakt.
16.6	-	Me_3SiCl	*
33.6 (J=8.1Hz); 108.0	1 : 1 : 9	$\text{Me}_2\text{SiF}-\text{NLSi}^t\text{Bu}_3$	Lit.15

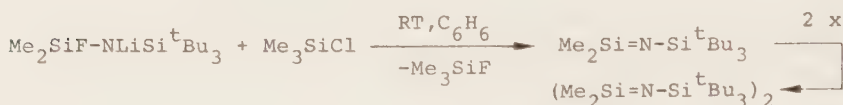
Nach 1 Monat Thermolyse bei RT sind 39% des Eduktes zu $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ und LiF zerfallen und erst nach 7 Monaten zeigt das ^1H -NMR-Spektrum 100% Umsatz (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
70.6; 110.9	2 : 9	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	100	Lit.15
1.00 (J=7.8 Hz)	1 : 1	Me_3SiF	100	Lit.31
15.7	-	Me_3SiCl	-	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet man bei -157.2 ppm das Signal für Me_2SiF (84.25 MHz, ppm, C_6H_6 ³¹).

Ergebnis: Thermolysiert man bei RT $\text{Me}_2\text{SiF-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ in C_6H_6 in Gegenwart eines zehnpromzentigen Überschusses von Me_3SiCl , so erhält man neben LiCl und Me_3SiF das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$, das sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen augenblicklich dimerisiert.



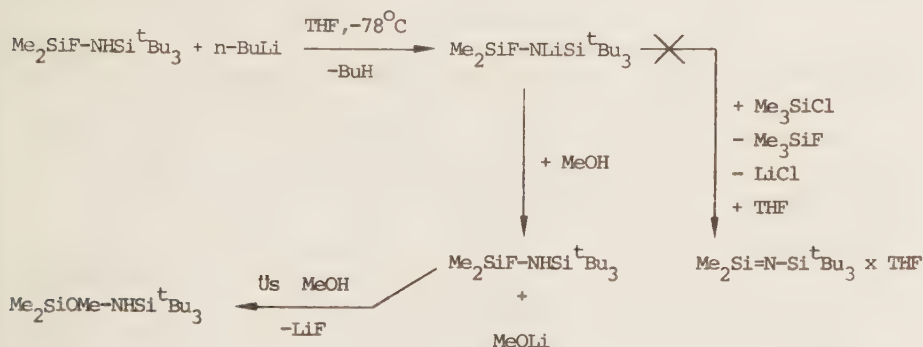
Versuch 7: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiF-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit n-BuLi in THF.-
Versuch der LiF-Abspaltung in Gegenwart von Me_3SiCl

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.483 g (1.66 mmol) $\text{Me}_2\text{SiF-NHSi}^t\text{Bu}_3$ in 8 ml THF tropft man 1.04 ml n-BuLi (1.6 m in Hexan), verdünnt mit 1.5 ml Pentan. Man läßt im Kühlbad auf RT kommen und versetzt die Reaktionslösung mit 0.9 ml (7.11 mmol; 4 facher Überschuß) frisch umkondensiertem Me_3SiCl . Man rührt 1 Tag bei RT, teilt die Reaktionslösung in 2 gleiche Teile, zieht bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt in C_6H_6 bzw. THF auf und mißt von beiden Proben ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
THF	9.99(J=6.8Hz); 93.3	1 : 1 : 9	$\text{Me}_2\text{SiF-NLiSi}^t\text{Bu}_3$	100	Lit.15
C_6H_6	42.4 (J=7.6Hz); 116.5; 308.4	3 : 3 : 27 : 8	$\text{Me}_2\text{SiF-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ x 2 THF	100	Lit.15

Gibt man zur C_6H_6 -Lösung eine stöchiometrische Menge MeOH, so läßt sich $\text{Me}_2\text{SiF-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ in $\text{Me}_2\text{SiF-NHSi}^t\text{Bu}_3$ und MeOLi (Niederschlag) überführen. Tropft man anschließend MeOH bis zum völligen in Lösung gehen des Niederschlages zu, so wird $\text{Me}_2\text{SiF-NHSi}^t\text{Bu}_3$ durch MeOLi zu $\text{Me}_2\text{SiOMe-NHSi}^t\text{Bu}_3$ und LiF umgesetzt.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiF-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit $n\text{-BuLi}$ in THF bei -78°C erhält man $\text{Me}_2\text{SiF-NLiSi}^t\text{Bu}_3$. Im Lösungsmittel THF läßt sich bei RT auch durch Zugabe von Me_3SiCl keine LiF-Ab-spaltung erzwingen.



Versuch 8: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit $n\text{-BuLi}$ in Pentan im Verhältnis 1 : 1

Zu einer Lösung von 1.18 g (3.84 mmol) $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ in 20 ml Pentan tropft man bei -78°C unter Rühren 2.40 ml (3.84 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.6 m in Hexan). Nach dem Warmwerden frittet man vom entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit wenig Pentan nach, entnimmt dem Filtrat eine Probe und zieht von dieser bei RT/ÖV alles Flüchtige ab. Den Rückstand nimmt man in C_6D_6 auf (klare Lösung) und findet im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur 2 Signale, die dem Edukt $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ zuzuordnen sind (89.55 MHz, Hz, C_6D_6): 39.8 (Me_2Si); 97.9 ($^t\text{Bu}_3\text{Si}$). Den farblosen, festen Rückstand in der Fritte löst man in THF und mißt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (89.55 MHz, Hz, THF):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
-4.88; 94.2	2 : 9	$\text{Me}_2\text{SiBu-NLiSi}^t\text{Bu}_3$	100	s.u.

Zu der THF-Lösung gibt man 0.1 ml (5.6 mmol) H₂O, zieht bei RT/ÖV alles Flüchtige ab und destilliert das entstandene Hydrolyseprodukt bei 80°C/ÖV (Charakterisierung s.u.).

Ausbeute: 0.53 g (1.61 mmol; 84% d. Th.bezogen auf die Bildung von Me₂SiBu-NHSi^tBu₃)

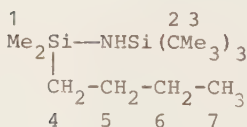
Zur genauen Klärung der Produktverhältnisse wurde in einem 2.Versuch nach Metallierung mit n-BuLi in Pentan bei -78°C* die Reaktionslösung bei RT/ÖV von allem Flüchtigen befreit und der Rückstand in THF aufgenommen, wobei erwartungsgemäß eine klare Lösung entstand. Eine entnommene Probe zeigte im ¹H-NMR-Spektrum folgende Signale (89.55 MHz, Hz, THF):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
-4.63; 94.0	2 : 9	Me ₂ SiBu-NLiSi ^t Bu ₃	50	s.o.
48.1 ; 102.1	2 : 9	Me ₂ SiCl-NHSi ^t Bu ₃	50	C2.3.5

* Metalliert man bei -120°C, erhält man das gleiche Ergebnis.

Charakterisierung von

Butyldimethylsilyl-tri-tert.-butylsilylamin



M_r: 329.72 (C₁₈H₄₃NSi₂)
 farblose Flüssigkeit
 Sdp.: 80°C/ÖV

¹H-NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm.	chem.Verschiebung**	Flächenverh.
C ₆ D ₆	18.8; 55.2(m); 79.9(m); 101.6; 124.3(m)	6:2:3:27:4
Et ₂ O	14.9;	-
THF	14.2;	100.1 2:9
Zuordn. Me ₂ Si; SiCH ₂ ; CH ₃ ; ^t Bu ₃ Si; CH ₂ CH ₂		

** Die chemischen Verschiebungen der n-Butylgruppe wurden durch homonukleare Entkopplung bestimmt.

¹³C-NMR (22.49 MHz, ppm, C₆D₆):

chem.Verschiebung: 2.13; 22.9; 30.7; 19.9; 26.7; 26.9; 14.0

Zuordnung: a, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, t, u, v, w, x, y, z

^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm):

Lsm. chem.Verschiebung

C_6D_6 2.84; 6.32

Et_2O 2.25; 5.76

Zuordnung: Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3325 ($\nu_{\text{N-H}}$)

Analysen:	% C	% H	% N
ber.:	65.57	13.15	4.25
gef.:	65.53	12.96	4.41

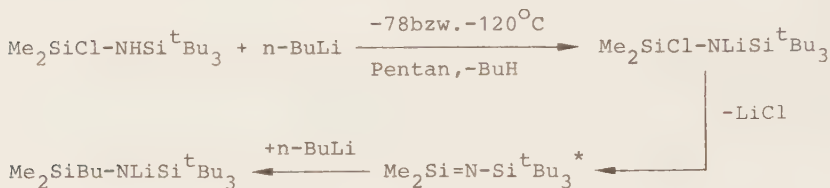
Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int (%)	mögl. Zuordnung
314	2	$(\text{M-Me})^+$
272	91	$(\text{M-}^t\text{Bu})^+$
230	14	$(\text{M-}^t\text{Bu-C}_3\text{H}_6)^+$
216	16	$(\text{M-}^t\text{Bu-C}_4\text{H}_8)^+$
188	17	$(\text{Me}_2\text{BuSiNHSiMe}_2)^+$
174	19	$(\text{Me}_2\text{HSiNHSi}^t\text{BuMe})^+$
146	31	$(\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2)^+$
132	100	$(\text{Me}_2\text{HSiNHSiMe}_2)^+$
130	15	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
118	11	$(\text{H}_2\text{MeSiNHSiMe}_2)^+$
116	13	$(\text{MeHSiNSiMe}_2)^+$
102	10	$(\text{H}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
74	17	$(\text{H}_2\text{SiNSiH}_2)^+$
73	15	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
57	13	$(\text{Me}_3\text{C})^+$

Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
194.5	194.48	272-42 $\rightarrow$ 230	C_3H_6
171.5	171.53	272-56 $\rightarrow$ 216	C_4H_8
92.7	92.68	188-56 $\rightarrow$ 132	

Ergebnis: Bei der Metallierung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit $n\text{-BuLi}$ in Pentan bei -78 bzw. -120°C (Molverhältnis 1:1) erhält man ausschließlich $\text{Me}_2\text{SiBu-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ (50%). Es verbleiben 50% unumgesetztes Edukt $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$. Der Reaktionsverlauf ist wie folgt denkbar.



* Zum Nachweis für gebildetes freies Silanimin
 $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ vgl. Versuch 10.

Versuch 9: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit $n\text{-BuLi}$ in Pentan im Verhältnis 1:2

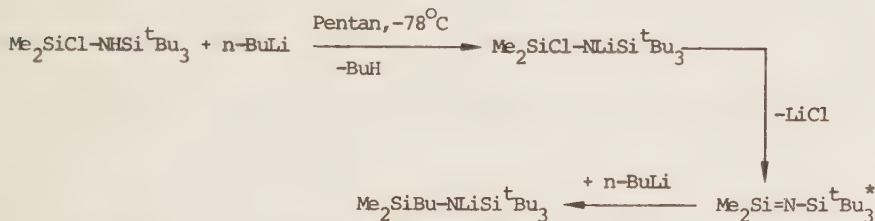
Zu einer Lösung von 1.85 g (5.99 mmol) $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ in 20 ml Pentan tropft man unter Rühren bei -78°C 7.48 ml (12.0 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.6 m in Hexan). Man läßt die Reaktionslösung auf RT kommen und gibt 5 ml THF zu (Anm.). Von dieser Lösung nimmt man eine Probe, zieht bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, löst den Rückstand in C_6D_6 und mißt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
30.3; 104.8; 120.2 295.2	6:4:27:4	$\text{Me}_2\text{SiBu-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ x THF	100	s.u.

Zu der $^1\text{H-NMR}$ -Probe gibt man 0.3 ml MeOH, zieht bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt erneut in C_6D_6 auf und mißt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
17.9; 101.1	6:27	$\text{Me}_2\text{SiBu-NHSi}^t\text{Bu}_3$	100	Vers.8

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit 2 Äquivalenten $n\text{-BuLi}$ bei -78°C in Pentan erhält man quantitativ die Verbindung $\text{Me}_2\text{SiBu-NLiSi}^t\text{Bu}_3$.



*
Zum Nachweis für entstandenes freies Silanimin $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ vgl. Versuch 10

Anmerkung: Die Verbindung $\text{Me}_2\text{SiBu-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ ist ohne den Zusatz eines Lösungsmittels mit Donoreigenschaften wie THF oder Ether in C_6D_6 unlöslich; vgl. dazu Versuch 8.

Versuch 10: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit $n\text{-BuLi}$ (1:1) in Pentan in Gegenwart von $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (1:10).

Zu einer Lösung von 0.302 g (0.980 mmol) $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ und 2.09 g (10.5 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in 10 ml Pentan tropft man unter Rühren bei -78°C 0.61 ml (0.980 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.6 m in Hexan). Man läßt auf RT kommen (Niederschlag!) und absitzen. Eine Probe der überstehenden Lösung wird bei RT/ÖV von allem Flüchtigem befreit und in C_6D_6 aufgenommen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt hauptsächlich das Abfangprodukt von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ durch $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (89.55 MHz, Hz, C_6D_6 : 5.40 (MeSi); 35.0 (Me_2Si); 98.4 ($^t\text{Bu}_2\text{Si}$); 109.9 ($^t\text{Bu}_3\text{Si}$)). Um eventuell Ungelöstes nicht zu übersehen (vgl. Anm. V.9), wurde die $^1\text{H-NMR}$ -Probe wieder zur Reaktionslösung gegeben, bei RT/ÖV alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und der Rückstand in THF gelöst. Von dieser Lösung entnimmt man eine Probe und mißt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (89.55 MHz, Hz, THF):

Lsm.	chem. Verschiebung	Flächen-verh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
RL (THF)	37.8(br); 94.5	2:9	$\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$	100	Vers.13
C_6D_6	18.1; 128.5	2:9	$\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	81	Vers.24 Lit. 7
	73.5; 115.8	2:9	$\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3 \times 3 \text{ THF}$	19	$^7\text{Li-NMR}$
	315.2	-	THF	138	-

$^7\text{Li-NMR}$ (34.77 MHz, ppm; LiCl in D_2O , HHB = 0.40 Hz):

Lsm.	chem. Verschiebung	HHB (Hz)
RL (THF)	-0.345	2.44
C_6D_6	-0.320	6.59

Eine Lösung des Niederschlages in THF zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur die Signale des Lösungsmittels.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit 1 Äquivalent $n\text{-BuLi}$ in THF bei -78°C erhält man quantitativ $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$. Dieses Amid setzt sich in benzolischer Lösung mit $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ ins Gleichgewicht.



Anmerkung: Erhitzt man im abgeschmolzenen NMR-Rohr eine 0.07 m Lösung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ in THF 10 Tage lang auf 60°C , so thermolysiert das Edukt vollständig, jedoch nicht unter Bildung des Silanimin-Dimeren $(\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3)_2$. Vielmehr reagiert das Edukt in unbekannter Weise zu einer Verbindung mit Signalen bei 4.44 und 91.1 Hz im Verhältnis 2:9, die bereits während ihrer Bildung zu einer weiteren Verbindung mit Signalen bei 12.5 und 98.7 Hz im Verhältnis 2:9 weiterreagiert. Beide Reaktionsprodukte konnten bislang nicht identifiziert werden.

Versuch 12: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit MeLi in THF
im Verhältnis 1:1

Unter Rühren tropft man bei -78°C zu einer Lösung von 0.679 g (2.21 mmol) $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ in 15 ml THF 1.15 ml (2.21 mmol) MeLi (1.93 m in Et_2O) (Gasentwicklung $\rightarrow \text{CH}_4$). Man läßt im Kühlbad auf RT kommen, entnimmt eine Probe und mißt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (89.55 MHz, Hz, THF):

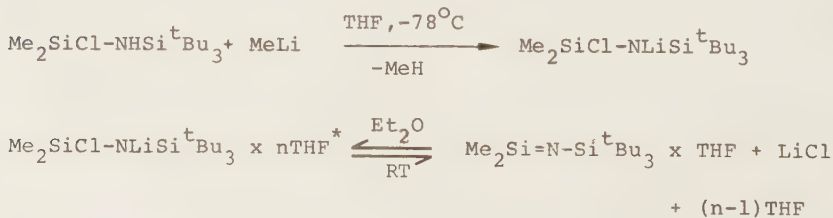
chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
35.9(br); 95.0	2 : 9	$\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$	100	Vers.13

Eine zweite Probe wird bei RT/ÖV von allem Flüchtigem befreit und der Rückstand in Et_2O aufgenommen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß in etherischer Lösung $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ (darstellungsbedingt als THF-Addukt) im Gleichgewicht mit $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ steht (89.55 MHz, Hz, Et_2O).

chem.Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
23.7*	$\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	38	Vers.24 Lit. 7
42.7*	$\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$	62	Vers.16

* Die ^tBu -Gruppen sind vom Et_2O -Triplett verdeckt.

Ergebnis: $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ wird von MeLi in THF bei -78°C quantitativ in $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ überführt. Ersetzt man anschließend THF durch Et_2O , so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ und $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ ein.



* Die Zahl der THF-Äquivalente ist in Et_2O nicht integrierbar; vgl. dazu Anmerkung bei Versuch 15

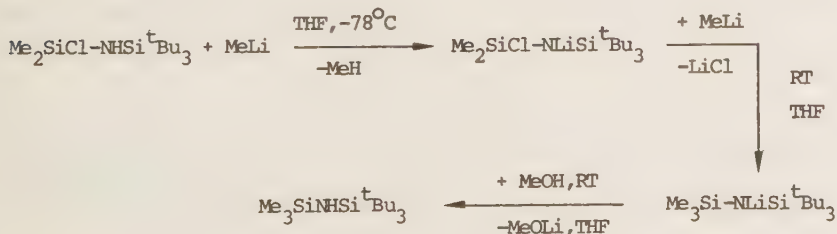
Versuch 13: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ mit MeLi in THF bei RT im Verhältnis 1 : 1.

Zu einer Lösung von 0.650 g (2.11 mmol) $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ in 15 ml THF tropft man unter Rühren bei -78°C 1.09 ml (2.11 mmol) MeLi (1.93 m in Et_2O). Während des Zutropfens beobachtet man eine kontinuierliche Gasentwicklung (CH_4), was auf raschen Umsatz hinweist. Man läßt das Reaktionsgemisch im Kühlbad auf RT kommen und entnimmt eine Probe. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen (89.55 MHz, THF) bei 34.4 (br) und 95.0 Hz im Verhältnis 2 : 9, die der Verbindung $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ zugeordnet werden. Zur weiteren Charakterisierung tropft man nun unter Rühren bei RT zur Reaktionslösung 1.09 ml (2.11 mmol) MeLi (1.93 m in Et_2O), rührt 1 h bei RT nach, entnimmt eine Probe und mißt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (89.55 MHz, Hz, THF):

chem.Versch.	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
0.97; 95.0	1 : 3	$\text{Me}_3\text{Si-NLiSi}^t\text{Bu}_3$	100	C2.3.4

Die Verbindung $\text{Me}_3\text{Si-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ läßt sich mit Methanol quantitativ in $\text{Me}_3\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$ überführen¹⁵⁾

Ergebnis: $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ wird durch MeLi in THF bei -78°C in $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ überführt. Tropft man zu der Reaktionslösung bei RT ein weiteres Äquivalent MeLi, so erhält man quantitativ $\text{Me}_3\text{Si-NLiSi}^t\text{Bu}_3$.



Versuch 15: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit $n\text{-BuLi}$ in Et_2O in Gegenwart von 10 Äquivalenten THF.

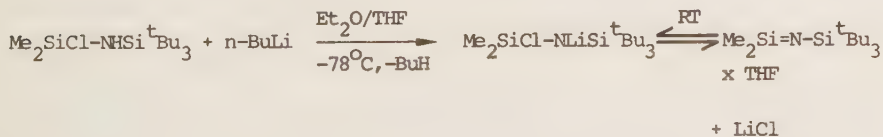
Zu einer Lösung von 0.686 g (2.23 mmol) $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ sowie 1.81 ml (22.3 mmol) THF in 25 ml Et_2O tropft man bei -78°C unter Rühren 1.40 ml (2.24 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.6 m in Hexan). Man rührt im Kühlbad bis die Lösung sich auf RT erwärmt hat (Niederschlag) und entnimmt drei Proben. Zwei davon werden bei RT/ÖV von allem Flüchtigen befreit und der verbleibende Rückstand in Et_2O bzw. THF aufgenommen. Die ^1H -NMR-Spektren dieser 3 Proben zeigen folgende Signale (89.55 MHz, Hz):

Lsm.	chem.Versch.	Zuordnung	% -Anteil Charakt.	
RL	22.7	$\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	17	Lit. 7
	41.3	$\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$	83	Vers.16

Et_2O	22.5	$\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	38	Lit. 7
	41.5	$\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3 \times n\text{THF}^*$	62	Vers.16

THF	33.0;94.5	$\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$	100	Vers.13
	(a) (b)	(a) (b)		

Ergebnis: Die Metallierung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ in Et_2O bei -78°C in Gegenwart von 10 Äquivalenten THF führt zu $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$, das bei RT im Gleichgewicht mit dem Silanimintetrahydrofuranat $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ steht.



*

Anmerkung: Durch Seitenbanden des Et_2O -Tripletts bzw. -Quartetts sind die THF-Signale z.T. verdeckt.

Versuch 16: Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ durch Um-
setzung von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in Et_2O .

Zu einer Lösung von 0.411 g (1.33 mmol) $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ in 19 ml Et_2O tropft man bei -78°C unter Rühren 0.83 ml (1.33 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.6 m in Hexan) Man läßt das Reaktionsgemisch auf RT kommen (Niederschlag), entnimmt eine Probe und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, Et_2O):

chem.Versch.	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
42.7; verd.	$\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$	89	s.u.
24.4; verd.	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$	11	s.u.

Zu der Reaktionslösung gibt man bei RT unter Rühren in einem Schuß 0.25 ml (1.38 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$, rührt 15 Minuten nach, entnimmt eine Probe und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, Et_2O):

chem.Versch.	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
24.7	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$	100	s.u.
35.2	Me_3SiCl	89**	*
42.5	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$	11	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

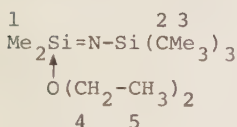
** Da im Solvens Et_2O 11% $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ mit 89% $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$ im Gleichgewicht stehen, muß nach Zugabe von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ der molare Anteil von Me_3SiCl um 11% kleiner sein als der des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$.

Da bei RT der an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ gebundene Et_2O im ÖV abgezogen werden kann ($\rightarrow$ Dimerisierung, vgl. Versuch 17), muß man bei $-78^\circ\text{C}/\text{HV}$ alles Flüchtige abkondensieren. Den Rückstand nimmt man in 6 ml Toluol auf (vgl. Versuch 21) und frittet zügig von ungelöstem $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ab (in Et_2O ist $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ gut löslich). Nachdem Toluol und restliches Me_3SiCl bei $-30^\circ\text{C}/\text{HV}$ über Nacht vollständig abgezogen worden sind, wird der Rückstand bei -30°C in Pentan aufgenommen. Man entfernt die Kühlung und rührt nur

solange (vgl. Versuch 21) bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach raschem Abkühlen kristallisiert man bei -78°C um, dekantiert die überstehende Mutterlauge und befreit das Kristallisat bei $-78^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ von Lösungsmittelresten. Da das Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ weder in Pentan noch in Toluol bei RT längere Zeit stabil ist, löst man mit Vorteil die Kristalle in Et_2O und bewahrt diese Lösung in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr auf.

Charakterisierung von

N-Tri-tert.-butylsilyl-dimethyl-silanimin-Diethylether



M_r : 345.72 ($\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{NOSi}_2$)
farbloser Festkörper, hydrolyseempfindlich

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm.	chem.Verschiebung		Flächenverh.	
Et_2O	22.7;	verd.	95.5	verd. 6:27
Tol- d_8	14.9; 73.7(t, J=7.1Hz);		115.2; 326.3(q, J=7.1Hz);	6:6:27:4
Pentan	25.6; ***		94.6; 345.7(q, J=7.1Hz)	6:27:4

Zuordn.: Me_2Si ; CH_3 ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$; $\text{O}-\text{CH}_2$

*** Das für die $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ -Gruppe zu erwartende Triplet ist durch die Signale des Lösungsmittels verdeckt.

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, Tol- d_8):

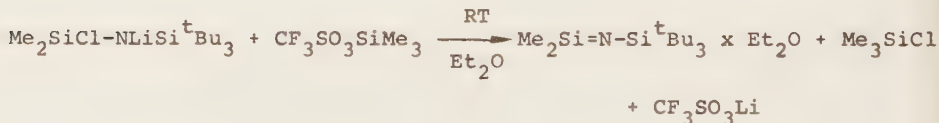
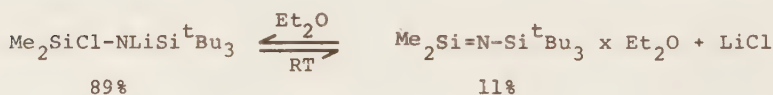
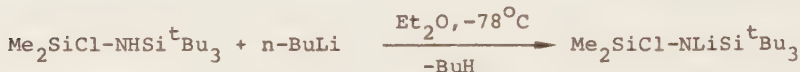
chem.Verschiebung: 3.89; 14.2; 24.1; 31.7; 65.8
Zuordnung : C-1; C-4; C-2; C-3; C-5

^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm, Et_2O):

Chem.Verschiebung: -1.51; -11.1
Zuordnung : Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$

Massenspektrum: entfällt, da bei RT/ÖV der gebundene Ether abgezogen werden kann.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit $n\text{-BuLi}$ in Et_2O bei -78°C erhält man $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$, das bei RT mit dem Etheraddukt $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ im Gleichgewicht steht. Gibt man zu dieser Lösung bei RT eine stöchiometrische Menge $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ so erhält man neben $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ und Me_3SiCl in quantitativer Ausbeute $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$.

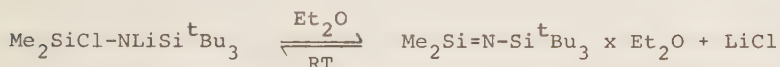


Versuch 17: Verhalten der Verbindungen $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ und $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ beim Abziehen des Lösungsmittels Et_2O bei RT/ÖV

Zwei in NMR-Rohre abgefüllte Proben etherischer Lösungen von $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ (A) bzw. $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ (B) werden bei RT/ÖV von allem Flüchtigen befreit. Probe A wird nach 45 Minuten RT/ÖV in Et_2O aufgenommen und von der Lösung ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen. Anschließend zieht man erneut bei RT 15 Stunden ÖV, nimmt wieder in Et_2O auf und mißt davon ein ^1H -NMR-Spektrum. Probe B wird nach 2 Stunden ziehen bei RT/ÖV in C_6D_6 aufgenommen und ebenfalls ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen (89.55 MHz, Hz, Et_2O (A) bzw. C_6D_6 (B)):

Probe/t(h)	chem.Versch.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
A/0.75	25.0	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$	15 (18)*	Vers.16
	43.2	$\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$	70 (82)	Vers.16
	69.6	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	15	Lit. 15
A/15	43.2	$\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$	17	Vers.16
	69.8	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	83	Lit. 15
B/2	$70 \pm 8; 110 \pm 6$	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	100	Lit. 15
	86.7 (t, J=7.1Hz)	Et_2O^{**}	57	-
	298.9 (q, J=7.1Hz)			

* Prozentuale Ausbeute bzgl. des Gleichgewichts



** 57% Et_2O bedeuten, daß 43% Et_2O abgezogen wurden und damit 43% freies $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ dimerisierten. Die übrigen 57% $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ sind also nach dem Aufnehmen des Rückstandes in C_6D_6 dimerisiert (Zeitspanne zwischen dem Lösen und der Messung ca. 15 min; vgl. dazu auch Versuch 18).

Ergebnis: Zieht man von etherischen Lösungen der Verbindungen $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ bei RT/ÖV das Lösungsmittel Et_2O ab, so entsteht in beiden Fällen das Dimere des Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$.

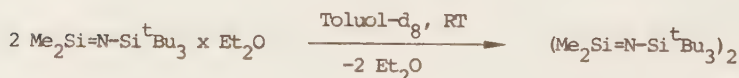
Versuch 18: Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Toluol- d_8

1 ml einer Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Et_2O (ca. 0.8 m) wird in ein NMR-Rohr gefüllt und bei $-78^\circ\text{C}/\text{HV}$ das Lösungsmittel abgezogen. Man nimmt bei -78°C in Toluol- d_8 auf und mißt rasch nach dem Auftauen sowie 90 min später ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, Toluol- d_8):

t(min)	chem.Ver- schiebung	Flächen- verh.	Zuordnung	% An- teil	Charakt.
3	14.9;115.2	2 : 9	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$	93	Vers.16
	65.2;106.5	2 : 9	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	7	Lit. 15
90	15.4;115.7	2 : 9	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$	50	Vers.16
	65.9;107.2	2 : 9	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	50	Lit. 15

Weitere Messungen waren nicht mehr möglich, da $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ im NMR-Rohr auskristallisierte. Im Verlauf der Thermolyse bewirkt jedoch die Zunahme des Anteils an freiem Et_2O eine Abnahme der Dimerisierungsgeschwindigkeit (vgl. Versuch 21).

Ergebnis: Thermolysiert man eine Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Toluol bei RT, so sind nach 1.5 Stunden 50% des Eduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ dimerisiert.



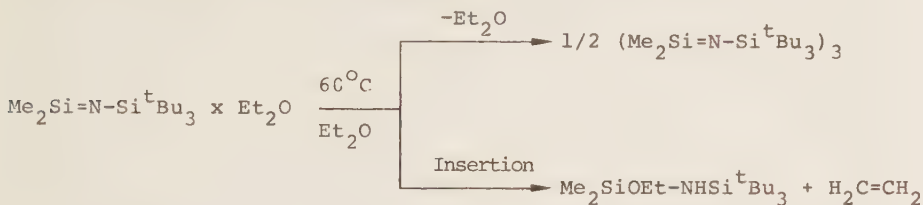
Versuch 19: Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Et_2O

0.5 ml einer 0.14 m etherischen Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ werden im abgeschmolzenen NMR-Rohr 63 Stunden auf 60°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum sind folgende Produkte entstanden (89.55 MHz, Hz, Et_2O ; ^tBu -Gruppen sind von Et_2O -Triplett verdeckt):

chem.Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
14.2;	$\text{Me}_2\text{SiOEt}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	88	Vers.43
69.6;	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	12	Lit. 15
478.5;	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	-*	Vers.20

* Da Ethylen einen sehr niedrigen Siedepunkt hat (-104°C , 760 Torr), befindet sich im evakuierten und abgeschmolzenen NMR-Rohr ein erheblicher Anteil in der Gasphase über der Lösung.

Ergebnis: Das Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ thermoly-
siert in Et_2O zu 12% unter Dimerisierung und zu 88% unter
Einschiebung in eine CH-Bindung des Diethylethers, gefolgt von
der Eliminierung eines Ethylenmoleküls.



Versuch 20: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3-$
 $\times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 115°C

Eine Lösung von 0.096 g (0.187 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$
 $\times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in 1 ml Et_2O wird im abgeschmolzenen NMR-Rohr
39 Stunden auf 115°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reak-
tionslösung zeigt vollständige Thermolyse des Eduktes
(89.55 MHz, Hz, Et_2O)*:

chem.Verschiebung	Zuordnung	Charakterisierung
13.6	$\text{Me}_2\text{SiOEt}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	Vers.43
477.9	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ **	s.u. und Lit.83

* Die Signale für das Dimere $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ sind von
den Lösungsmittelsignalen verdeckt.

** Von der maximal möglichen Menge sind nur 42% im Et_2O gelöst.

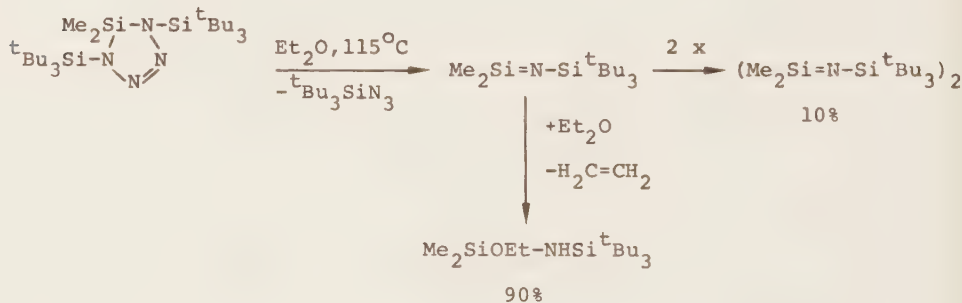
Nach dem Öffnen des NMR-Rohres kondensiert man bei $-78^\circ\text{C}/\text{HV}$
Ethylen und z.T. Lösungsmittel in eine auf -196°C gekühlte
Vorlage. Der Vergleich des Massenspektrums dieses Kondensats
(Ganzglaseinlaß, Vorlage während der Messung auf -140°C ge-
kühlt) mit dem einer authentischen Probe⁸⁴⁾ bestätigt die Bil-
dung von Ethylen.

Von der oben verbliebenen Reaktionslösung zieht man bei RT/ÖV

alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in C_6H_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6H_6):

chem. Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
18.1; 104.3; 324.9 (q, J=7.1 Hz)	6 : 27 : 4	$Me_2SiOEt-NHSi^tBu_3$	90	Vers. 43
69.6; 110.0	6 : 27	$(Me_2Si=N-Si^tBu_3)_2$	10	Lit. 15
94.9	-	$^tBu_3SiN_3$	100	Lit. 80

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silatetrazolins $Me_2Si=N-Si^tBu_3$ x $^tBu_3SiN_3$ in Et_2O bei $115^\circ C$ erhält man neben $^tBu_3SiN_3$ das Silanimin-Dimere $(Me_2Si=N-Si^tBu_3)_2$ (10%) sowie $Me_2SiOEt-NHSi^tBu_3$ (90%) und $H_2C=CH_2$.



Versuch 21: Thermolyse von $Me_2Si=N-Si^tBu_3$ in Pentan und Toluol- d_8 in Gegenwart von 2 Äquivalenten Et_2O .

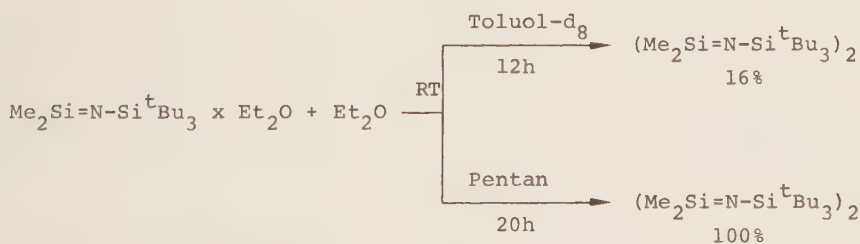
In 2 NMR-Rohre füllt man je 1 ml einer etherischen Lösung von $Me_2SiCl-NLiSi^tBu_3$ und zieht von beiden Proben bei $-78^\circ C$ HV alles Flüchtige ab ($Me_2SiCl-NLiSi^tBu_3 \times 2 Et_2O$; vgl. Anm.) Sodann gibt man bei $-78^\circ C$ gleiche Volumina Pentan bzw. Toluol- d_8 sowie jeweils eine stöchiometrische Menge $CF_3SO_3SiMe_3$ zu. Man läßt bei RT thermolysieren und mißt nach 12 (Toluol- d_8) bzw. 20 Stunden (Pentan) folgende ^1H -NMR-Spektren (89.55 MHz, Hz):

Lsm.	chem. Versch.	Flächen- verh.		% An- teil	Charakt.
Tol-d ₈ *	16.6;120.6	2 : 9	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$	84	Vers.16
(nach 12h)	67.9;108.7	2 : 9	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	16	Lit. 15

Pentan	69.5;109.8	2 : 9	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	100	Lit. 15
(nach 20h)					

* Erhitzt man diese Lösung 45 Minuten auf 60°C, so ist das Silan-
iminaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ vollständig dimerisiert.

Ergebnis: Thermolysiert man Lösungen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in Pentan
bzw. Toluol-d₈, die je 2 Äquivalente Et_2O enthalten bei RT, so
zeigt sich, daß das Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in
Toluol deutlich stabiler ist als in Pentan.



Anmerkung: Zieht man von einer etherischen Lösung des Salzes
 $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$ bei -78°C/HV das Lösungsmittel ab, so verbleibt
ein Rückstand, der, bei -78°C in Pentan aufgenommen, sich bei
RT vollständig löst. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale
(89.55 MHz, Hz, Pentan):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%Anteil	Charakt.
44.1;96.8;109.8(t,J=7.1Hz); 318.6(q,J=7.1Hz)	6:27:12:8	$\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$ $\times 2 \text{ Et}_2\text{O}$	100	s.o.

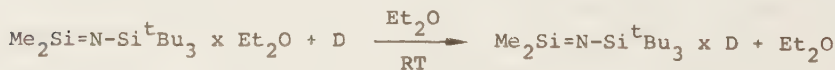
Eine Lösung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3 \times 2 \text{Et}_2\text{O}$ in Pentan zeigt nach 30 Stunden Stehen bei RT im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weder im Gleichgewicht mit der metallierten Quelle befindliches Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ noch dessen Dimeres $(\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3)_2$.

Versuch 22: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ mit anderen Donoren (THF, NMe_2Et , NEt_3).

Je ein 1 ml einer 0.07 m etherischen Lösung von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ (= 0.07 mmol) wird mit 100 μl (1.23 mmol) THF (A) bzw. 150 μl (1.39 mmol) NMe_2Et (B) bzw. 200 μl (1.43 mmol) NEt_3 (C) versetzt. Man beläßt einige Minuten bei RT, zieht dann bei RT/ÖV alles Flüchtige ab und nimmt in C_6D_6 auf. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt bei allen Proben quantitativen Umsatz (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

Probe	chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	Charakt.
A	17.9;129.0;319.6 (m)	6:27:4	$\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	Vers.24 u.Lit.7
B	10.3;28.4 (t, J=7.3Hz); 129.4;158.5;223.5 (q, J=7.3Hz)	6:3:27:6:2	$\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$	Vers.35 u.Lit.15
C	23.5;61.3 (t, J=7.3Hz); 128.7;222.0 (q, J=7.3Hz);	6:9:27:6	$\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$	Vers.28

Ergebnis: $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ reagiert im Solvens Et_2O bei RT mit den Donoren THF, NMe_2Et , NEt_3 unter Bildung der Silaniminaddukte $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ bzw. NMe_2Et bzw. NEt_3 .



(D = THF, NMe_2Et , NEt_3)

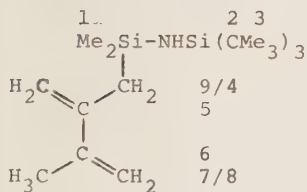
Versuch 23: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ mit 2.3-Dimethyl-1.3-butadien (DMB).

Zu 0.9 ml einer 0.07 m etherischen Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ (= 0.063 mmol) gibt man 15 l (0.133 mmol) DMB und beläßt eine halbe Stunde bei RT. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer neuen Verbindung mit dem Signal für die Me_2Si -Gruppe bei 20.0 Hz (89.55 MHz, Et_2O). Man zieht bei RT alles Flüchtige ab, nimmt in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (s.u.), das die quantitative Bildung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{DMB}$ (En-Produkt) zeigt.

Charakterisierung von

2-(Tri-tert.-butylsilylamino-dimethylsilylmethyl)-3-methyl-1.3-butadien

M_r : 353.74 ($\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{NSi}_2$)
farblose, zerfließende Kristalle



^1H -NMR (89.55 MHz, Hz)

Lsm.	chemische Verschiebung	Flächenverh.
C_6D_6	24.0; 101.4; 166.8(m); 448.7(m)	6 : 27 : 5 : 4

Zuordn.:	Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$; $\text{SiCH}_2/\text{CH}_3$; $=\text{CH}_2$	

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

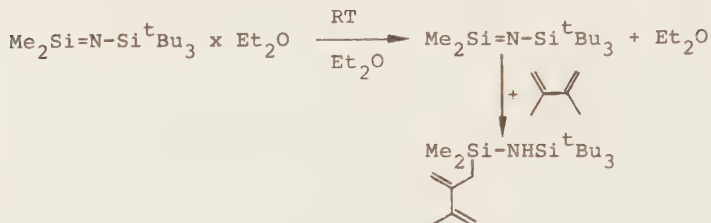
chem.Versch.: 3.00; 22.8; 21.7; 26.5; 30.3; 110.9; 114.2; 143.5; 145.6
Zuordnung : C-1; C-2; C-7; C-4; C-3; C-9; C-8; C-6; C-5

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3310 ($\nu_{\text{N-H}}$)

Analysen: s.Lit.

Analysen: s.Lit.15

Ergebnis: Das Silaniminetherat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ reagiert bei RT mit DMB quantitativ zum En-Produkt*.



* Es entsteht also nicht das in Lit.15 beschriebene (2+4)-Cycloaddukt, was aus dem ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum eindeutig hervorgeht.

Versuch 24: Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ *

0.347 g (1.13 mmol) $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ werden in 10 ml Et_2O gelöst und bei -78°C tropft man unter Rühren 0.70 ml (1.13 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.6 m in Hexan) zu. Man läßt im Kühlbad auf R kommen, gibt 210 μl (1.16 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ zu und versetzt die Reaktionslösung nach 15 Minuten Rühren bei RT mit 2 ml THF. Anschließend zieht man bei RT/HV alles Flüchtige ab, nimmt in Pentan auf, frittet vom Ungelösten ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) ab und kristallisiert aus Pentan bei -78°C um.

Ausbeute: 0.322 g (0.937 mmol; 83% d.Th.)

^1H -NMR von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ (89.55 MHz, Hz)

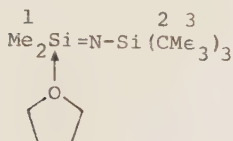
Lsm.	chem. Verschiebung			
C_6D_6	18.4;	105.3(m);	128.2;	321.1(m)
THF	21.2; verd.		92.5; verd.	

Zuordnung:	Me_2Si ;	CH_2	;	$^t\text{Bu}_3\text{Si}$; OCH_2

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem. Versh.: 3.49; 24.1; 24.9; 31.8; 70.8

Zuordnung : q,C-1; s,C-2; t,C-4; q,C-3; t,C-5

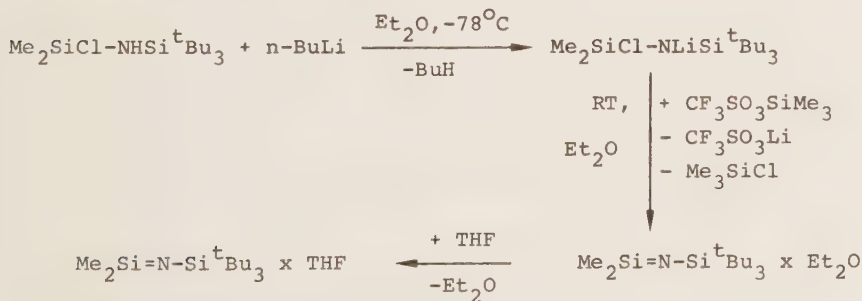


^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chem. Verschiebung: -4,40; -11.1

Zuordnung : Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit 1) n-BuLi
2) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ und 3) THF erhält man neben BuH, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ und
 Me_3SiCl quantitativ das Silanimintetrahydrofuranat $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$
x THF.



* Das Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ x THF konnte erstmals von
Dr. G. Wagner durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si=C(SiMe}_3\text{)(Si}^t\text{Bu}_2\text{Me)}$ x THF
 $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ dargestellt und charakterisiert werden ⁷).

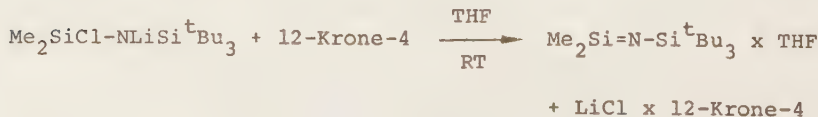
Versuch 25: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ mit 12-Krone-4
in THF im Verhältnis 1:2.-Darstellung von
 $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$

Zu 1 ml einer 0.16 m Lösung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ in THF gibt man bei RT 50 μl (0.32 mmol) 12-Krone-4, wobei augenblicklich ein farbloser Niederschlag entsteht ($\text{LiCl} \times 12\text{-Krone-4}$). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (89.55 MHz, THF) zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen bei 20.5 und 92.0 Hz im Verhältnis 2:9. Nach dem Absetzen des Niederschlages nimmt man die überstehende Lösung, füllt sie in ein neues NMR-Rohr und zieht bei RT/ÖV alles Flüchtige ab. Man löst diesen Rückstand in C_6D_6 und mißt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
18.6; 126.8; 321.8 (m)	6 : 27 : 4	$\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ x THF	100	Vers.24 Lit. 7
306.4	-	12-Krone-4	100	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ mit 2 Äquivalenten 12-Krone-4 im THF bei RT erhält man das Silanimin tetrahydrofuranat $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ und in THF unlösliches $\text{LiCl} \times 12\text{-Krone-4}$. Die Zusammensetzung des Niederschlages folgt aus der Tatsache, daß in der Reaktionslösung nur 1 Äquivalent 12-Krone-4 enthalten ist.

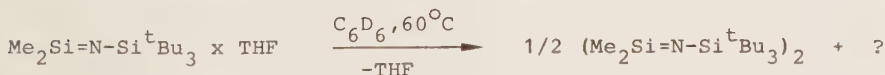


Versuch 26: Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in C_6D_6

Eine Lösung von 0.035 g (0.102 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in 0.5 ml C_6D_6 wird im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr auf 60°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum thermolysiert das Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ u.a. unter THF-Abspaltung zu dem Dimeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$. Nach 1 Tag sind 28%, nach 26 Tagen 79% des Eduktes thermolysiert. Zum vollständigen Umsatz wird abschließend 19 Stunden auf 110°C erhitzt und ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen. (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil Charakt.
70.6; 110.6	4 : 9	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	51 Lit.15
10.8.- 68.4; 104.5	-	?	= 49
108.9, 111.6			

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in C_6D_6 erhält man unter THF-Abspaltung das Dimere $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ sowie eine größere Anzahl nicht näher untersuchter Produkte.

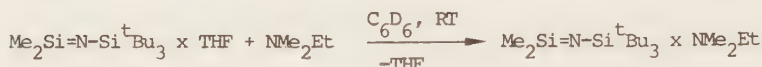


Versuch 27: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit NMe_2Et

In einer Lösung von 0.034 g (0.098 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in 0.5 ml C_6D_6 gibt man bei RT 19 μl (0.176 mmol) NMe_2Et . Nach 10 min zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chemische Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil Charakt.
10.5; 28.6 (t, J=7.3Hz); 129.4	6:3:27:6:2	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$	100 Lit.15
158.7; 223.7 (q, J=7.3Hz)		$\times \text{NMe}_2\text{Et}$	u. Vers.22

Ergebnis: $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ setzt sich unter Abspaltung von THF mit NMe_2Et bei RT quantitativ zum neuen Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ um (analog reagiert NEt_3).



Versuch 28: Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$

Eine Lösung von 0.755 g (2.45 mmol) $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ in 20 ml Et_2O wird bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 1.53 ml (2.45 mmol) n-BuLi (1.6 m in Hexan) versetzt. Man läßt im Kühlbad auf RT kommen, gibt 0.445 ml (2.45 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ und einige Minuten später 0.70 ml (5.02 mmol) NEt_3 dazu. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, Et_2O ; ^tBu -Gruppe vom Et_2O -Triplett verdeckt):

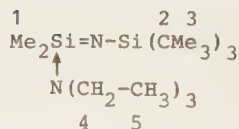
chem.Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
30.0	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$	100	s.u.
35.4	Me_3SiCl	88	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe (vgl. dazu Anm. zu Versuch 16).

Von der Reaktionslösung zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in Pentan auf und frittet vom gebildeten $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ab. Aus der Pentanlösung kristallisiert man bei -78°C 0.694 g (1.86 mmol; 76% d.Th.) farbloses Silaniminaminat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$.

Charakterisierung von

N-Tri-tert.-butylsilyl-dimethylsilanimin-Triethylamin



M_r : 372.79 ($\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Si}_2$)
farbl.Festkörper, hydrolyseempfindlich

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz):

Lsm.	chem.Verschiebung	Flächenverhältnisse
Et_2O	29.1; 94.3	6 : 27
NEt_3	28.8; 93.5	6 : 27
C_6D_6	23.2; 56.7 (t, J=7.3Hz); 126.5; 224.7 (q, J=7.3Hz)	6 : 9 : 27 : 6

Zuordn.: Me_2Si ; CH_3 ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$; NCH_2		

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 6.22; 9.47; 24.5; 32.1; 47.5
 Zuordnung : C-1; C-5; C-2; C-3; C-4

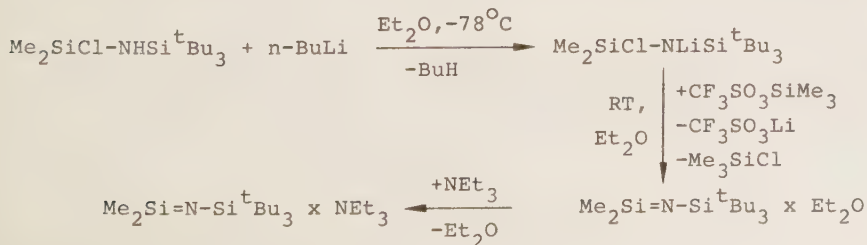
$^{29}\text{Si-NMR}$ (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: -11.2; -11.1
 Zuordnung : Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$

Massenspektrum (70 eV):

Im Massenspektrum findet man nur die dem NEt_3 zugehörigen Signale: (m/z 101 (NEt_3^+ , 18%), 86 ($\text{H}_2\text{C}=\text{NEt}_2^+$, 100%), 58 ($\text{H}_2\text{C}=\text{NHet}^+$, 25%), 30 ($\text{H}_2\text{C}=\text{NH}_2^+$, 18%), 29 (Et^+ , 14%). Nimmt man nach dem Messen die Probe in C_6D_6 auf, so findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Signalen für unzersetztes Silaniminaminat die für dessen Dimeres, was im Einklang mit dem massenspektrometrischen Befund steht.

Ergebnis: Setzt man $\text{Me}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ in Et_2O mit 1) n-BuLi
 2) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ und 3) NEt_3 um, so erhält man neben BuH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$
 und Me_3SiCl quantitativ das Silaniminaminat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3^*$.



* Anmerkung: Gibt man zu 1 ml einer 0.074 m Lösung von $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ in Et_2O 30 μl (0.216 mmol) NEt_3 , so zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung folgende Signale (89.55 MHz, Hz, Et_2O : ^tBu -Gruppen sind vom Et_2O -Triplet verdeckt):

chem.Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
29.6	$\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$	83	s.o.
43.0	$\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$	17	Vers.16

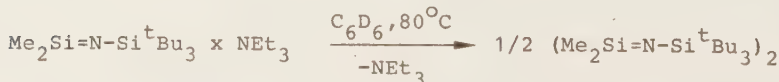
Versuch 29: Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ in C_6D_6

Eine Lösung von 0.034 g (0.090 mmol) $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ in 0.4 ml C_6D_6 wird im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr auf 80°C erhitzt. Im Verlauf der Thermolyse erkennt man anhand gemessener ^1H -NMR-Spektren, daß $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ unter Abspaltung von NEt_3 das Dimere $(\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3)_2$ bildet. So sind nach 0.7, 2, 5, 16, 37 Tagen 27, 40, 59, 70, 91 Prozent des Eduktes dimerisiert. Zur Vervollständigung der Thermolyse erhitzt man 30 h auf 110°C und mißt danach ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
70.4; 110.6	4 : 9	$(\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3)_2$	100	Lit.15
86.2 (t, J=7.3Hz); 215.1 (q, J=7.3Hz)	3 : 2	NEt_3	100	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Ergebnis: Das Silaniminaminat $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ thermolysiert in C_6D_6 bei 80°C quantitativ zu $(\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3)_2$ und NEt_3 .

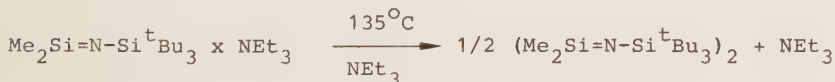


Versuch 30: Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$ in NET_3 .

Eine Lösung von 0.167 g (0.448 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$ in 0.75 ml NET_3 wird im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 36 Stunden auf 135°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum ist nach dieser Zeit das Addukt vollständig thermolysiert (keine C_2H_4 -Bildung!). Nach dem Öffnen des Rohres zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt in C_6D_6 auf und mißt folgendes ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
70.4; 110.4	2 : 9	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	65	Lit.15
17.9; 24.0		?	13/22 (=35)	-

Ergebnis: Das Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$ dimerisiert in Triethylamin bei 135°C zu 65%. Die Bildung von Ethylen wird nicht beobachtet.

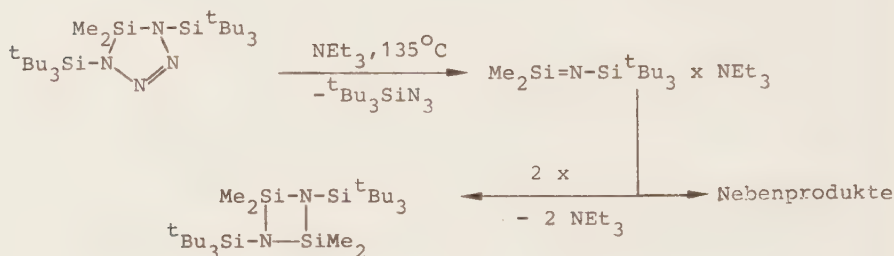


Versuch 31: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in NET_3 .

Eine Lösung von 0.084 g (0.164 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in 0.90 ml NET_3 wird 60 Stunden auf 135°C erhitzt. Wie ein nach 2 Stunden Thermolysedauer aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt, entsteht als Primärprodukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$, das unter diesen Bedingungen nur kurze Zeit stabil ist. Nach dem Öffnen des NMR-Rohres zieht man bei 0°C /ÖV alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Versch.	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
69.6; 110.2	2 : 9	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	64	Lit.15
17.9; 23.2	-	?	12/24 (=36)	-
94.8	-	$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	Lit.80

Ergebnis: Bei der Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in NET_3 erhält man unter Abspaltung von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ als Zwischenprodukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$, das unter diesen Bedingungen im Zuge seiner Bildung zu 64% zum Silanimindimeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ thermolysiert (vgl. Versuch 30). Die Bildung von Ethylen wird nicht beobachtet.



Versuch 32: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$ mit NMe_2Et

Eine Lösung von 0.018 g (0.048 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$ in 0.4 ml C_6D_6 wird mit 11 μl (0.104 mmol) NMe_2Et versetzt. Man beläßt einige Minuten bei RT und mißt ein ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

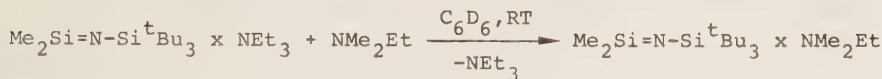
chem. Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
10.3; 29.8 (t, J=7.3 Hz); 128.7; 159.7; 224.5 (q, J=7.3 Hz)	6:3:27; 6:2	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times \text{NMe}_2\text{Et}$	100	Lit. 15
86.2 (t, J=7.3 Hz); 185.8; 193.8 (q, J=7.3 Hz)	3:6:2	NMe_2Et	100	*
86.2 (t, J=7.3 Hz); 215.0 (q, J=7.3 Hz)	3:2	NET_3	100	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe.

Von der Reaktionslösung zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab und nimmt den Rückstand in C_6D_6 auf. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
10.5; 28.6; (t, J=7.3 Hz); 129.4;	6:3:27:	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$	100	Lit.15
158.7; 223.7 (q, J=7.3 Hz)	6:2	$\times \text{NMe}_2\text{Et}$		

Ergebnis: Setzt man das Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$ bei RT mit NMe_2Et um, so erhält man quantitativ unter NET_3 -Abspaltung das neue Silaniminaminat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$.



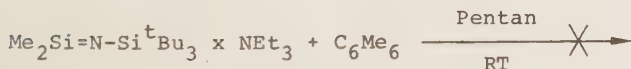
Versuch 33: Umsetzung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$ mit Hexamethylbenzol (C_6Me_6)

0.023 g (0.062 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$ und 0.010 g (0.062 mmol) C_6Me_6 werden in 0.5 ml Pentan gelöst. Nach einer halben Stunde Wartezeit bei RT zieht man von der farblosen Lösung alles Flüchtige bei RT/ÖV ab, nimmt den Rückstand in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.		%-Anteil	Charakt.
23.5; 60.6 (t, J=7.3 Hz); 6:9:27:6		$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$	100	Vers.28
129.9; 221.2 (q, J=7.3 Hz)		$\times \text{NET}_3$		
189.7	-	C_6Me_6	100	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Ergebnis: Das Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$ setzt sich in Pentan bei RT nicht unter Abspaltung von NET_3 zu dem Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{C}_6\text{Me}_6$ um.

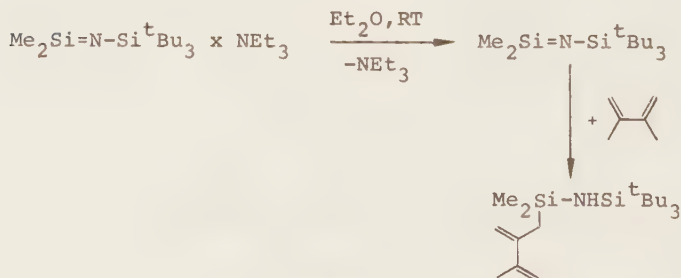


Versuch 34: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ mit 2.3-Dimethyl-1.3-butadien (DMB).

Eine Lösung von 0.045 g (0.121 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ sowie 250 μl (2.21 mmol) DMB in 0.5 ml Et_2O beläßt man im abgeschmolzenen NMR-Rohr 20 Stunden bei RT. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung eines Produktes mit einem Signal bei 20.0 Hz (89.55 MHz, Et_2O . Nach dem Öffnen des NMR-Rohres zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
24.0; 101.4; 166.8; 447.8 (m)	6:27:5:4	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times$ DMB (En- Produkt)	100	Vers. 23

Ergebnis: Setzt man das Silaniminaminat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NEt}_3$ mit DMB in Et_2O bei RT um, so erhält man unter Abspaltung von NEt_3 quantitativ das En-Produkt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{DMB}$.



Versuch 35: Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot \text{x NMe}_2\text{Et}$ durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit $n\text{-BuLi}$ in Et_2O in Gegenwart von 10 Äquivalenten NMe_2Et .

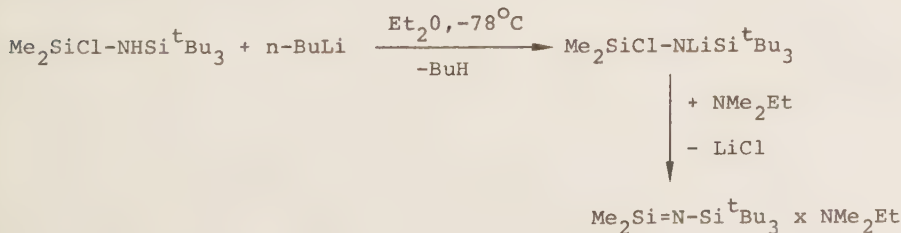
Zu einer Lösung von 0.882 g (2.86 mmol) $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ sowie 3.1 ml (28.6 mmol) NMe_2Et in 25 ml Et_2O tropft man unter Rühren bei -78°C 1.79 ml (2.86 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.6 m in Hexan). Man läßt die Reaktionslösung im Kühlbad auf RT kommen, entnimmt eine Probe und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, Et_2O , ^tBu -Gruppe vom Et_2O -Triplett verdeckt):

chem.Versch.	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
22.7; 239.0	1 : 1	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\cdot \text{x NMe}_2\text{Et}$	100	Lit.15
187.7	-	NMe_2Et	-	-

Nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bei RT/ÖV nimmt man den Rückstand in Pentan auf und frittet vom Unge-
lösten (LiCl) ab. Aus dieser Lösung gewinnt man durch Kri-
stallisation bei -78°C reines Silaniminaminat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$
 $\cdot \text{x NMe}_2\text{Et}$.

Ausbeute: 0.789g (2.29 mmol, 80% d.Th.)

Ergebnis: Beim Umsatz von $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit $n\text{-BuLi}$ bei -78°C in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses von NMe_2Et erhält man quantitativ neben BuH sowie LiCl das Silaniminaminat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot \text{x NMe}_2\text{Et}$.



Versuch 36: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ - $\times \text{}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6D_6 in Gegenwart von 2 Äquivalenten NMe_2Et . - Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ - $\times \text{NMe}_2\text{Et}$

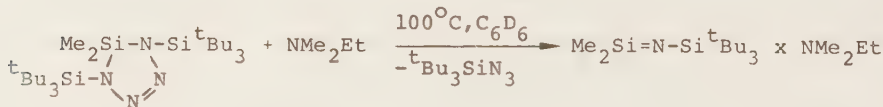
Eine Lösung von 0.110 g (0.214 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times \text{}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ sowie 43,4 μl (0.429 mmol) NMe_2Et in 0.7 ml C_6D_6 werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 17 Stunden auf 100°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächen-verh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
10.8; 124.5; 36.2 (t, J=7.3 Hz); 6:27:3:6:2 165.3; 230.6 (q, J=7.3 Hz)		$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times \text{NMe}_2\text{Et}$	100	Lit.15
95.2	-	$\text{}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	Lit.80
86.9 (t, J=7.1 Hz); 186.8; 196.2 (q, J=7.1 Hz)	3:6:2	NMe_2Et	50**	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

** bzgl. eingesetztem NMe_2Et

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times \text{}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6D_6 bei 100°C erhält man quantitativ neben $\text{}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ das Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times \text{NMe}_2\text{Et}$.



Versuch 37: Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ in NMe_2Et

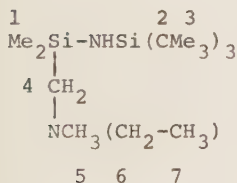
Eine Lösung von 0.168 g (0.487 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ in 0.80 ml NMe_2Et wird im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr bis zur vollständigen Thermolyse 30 Stunden auf 135°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Produktverteilung (89.55 MHz, Hz, NMe_2Et):

chem.Versch.	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
17.7; 100.4	2 : 9	$(\text{MeEtNCH}_2)\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	78	s.u.
29.6/32.8; 102.1	2 : 9	$\text{MeEtNCH}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$	22	Vers.38 u. Lit. 15

Nach Abziehen alles Flüchtigen bei RT/ÖV destilliert man bei 70°C/HV 0.101 g (0.292 mmol, 60% d.Th.) $(\text{MeEtNCH}_2)\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ als farblose Flüssigkeit.

Charakterisierung von

3-Ethylmethylamino-2.2-dimethyl-1-tri-tert.-butylsilyl-1-aza-2-silapropan



M_r : 344.74 ($\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Si}_2$)
 farblose Flüssigkeit
 Sdp.: 70°C/HV

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

LSM.	chemische Verschiebung
C_6D_6	23.2; 86.0 (t, J=7.1 Hz); 107.2; 155.8; 192.4; 205.5 (q, J=7.1 Hz)
CDCl_3	15.4; 89.2 (t, J=7.3 Hz); 96.0; 158.5; 196.8; 211.7 (q, J=7.3 Hz)

Zuordnung:	Me_2Si ; NCH_2CH_3 ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$; SiCH_3 ; NCH_3 ; NCH_2

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Versch.:	3.64; 13.3; 23.0; 30.7; 45.4; 50.2; 55.7
Zuordnung :	q, C-1; q, C-7; s, C-2; q, C-3; q, C-5; t, C-4; t, C-6

$^{29}\text{Si-NMR}$ (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chem. Verschiebung: -3.66; 6.43

Zuordnung : Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3170, breit ($\nu_{\text{N-H}}$)

Analysen:	% C	% H	% N
ber.:	62.71	12.87	8.13
gef.:	63.01	12.14	8.52

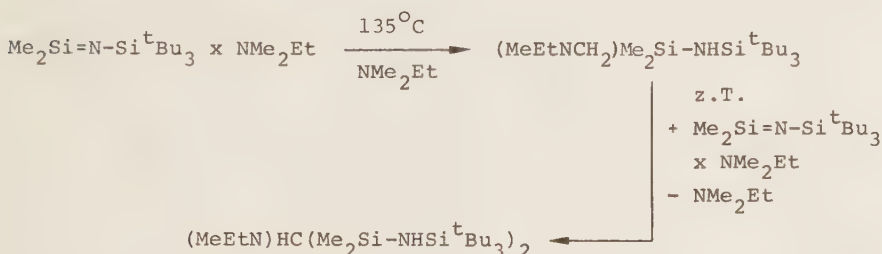
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Int. (%)	mögl. Zuordnung
344	7	M^+
329	2	$(\text{M-Me})^+$
287	100	$(\text{M-}^t\text{Bu})^+$
246	16	$(\text{Me}_3\text{SiNH}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me})^+$
204	4	$(\text{Me}_3\text{SiNH}_2\text{Si}^t\text{BuMe}_2)^+$
162	4	$(\text{Me}_3\text{SiNH}_2\text{SiMe}_3)^+$
146	17	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_3)^+$
132	24	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2\text{H})^+$
130	29	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
128	29	$(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{N})^+$
118	10	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiMeH}_2)^+$
116	20	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiMe})^+$
114	19	$(\text{Me}_2\text{Si}_2\text{NCH}_2)^+$
72	70	$(\text{MeEtNCH}_2)^+$
57	21	$(^t\text{Bu})^+$

Metastabile peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
239.5	239.44	344-57 $\rightarrow$ 287	C_4H_9
169.2	169.17	246-42 $\rightarrow$ 204	C_3H_6
128.5	128.65	204-42 $\rightarrow$ 162	C_3H_6

Ergebnis: Das Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ reagiert bei der Thermolyse in NMe_2Et - formal - zum Insertionsprodukt in die C-H-Bindung einer der beiden Methylgruppen des Aminstickstoffs. Die Bildung des Silanimindimeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ ist nicht nachzuweisen.



Versuch 38: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit $(\text{MeEtNCH}_2)\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ im Verhältnis 1:1.-Darstellung von $(\text{MeEtN})\text{HC}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$

Die Lösung eines Gemisches von 33 mg (0.096 mmol) $(\text{MeEtNCH}_2)\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ und 35 mg (0.102 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ in 0.4 ml C_6D_6 wird im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 36 Stunden auf 120°C erhitzt. Ein nach 14 Stunden gemessenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt nahezu vollständigen Umsatz bzgl. eingesetztem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

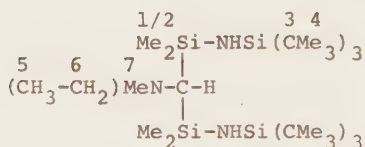
chem.Versch.	Flächen-verh.	Zuordnung	Mol-%-Anteil	Charakt.
9.6;127.7	2:9	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$	7	Lit.15
23.0;107.5	2:9	$(\text{MeEtNCH}_2)\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	22	Vers.37
36.4/39.6; 107.5	2:2:18	$(\text{MeEtN})\text{HC}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$	71	s.u.

Man erkennt, daß neben der Reaktion der beiden Edukte miteinander auch die Eigentharmolyse des Silaniminaminats abläuft.

Nach Beendigung der Thermolyse öffnet man das NMR-Rohr, zieht bei RT/HV C_6D_6 und dann durch Steigern der Temperatur auf $70^\circ C$ $(MeEtNCH_2)Me_2Si-NHSi^tBu_3$ ab und erhält so als Rückstand reines $(MeEtN)HC(Me_2Si-NHSi^tBu_3)_2$.

Charakterisierung von

3-Ethylmethylamino-2.2.4.4-tetramethyl-1.5-bis(tri-tert.-butylsilyl)-1.5-diaza-2.3-disila-pentan



M_r : 616.33 ($C_{32}H_{77}N_3Si_4$)
 farblose Kristalle
 Smp.: $116^\circ C$

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

lsm. chemische Verschiebung

C_6D_6 : 36.7/39.8; 94.5 (t, J=7.1Hz); 107.7; 157.8; 222.9; 251.6 (q, J=7.1Hz)
 Zuordn.: Me_2Si ; NCH_2CH_3 ; $^tBu_3Si$; CH ; NMe ; NCH_2

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Versch.: 6.13/6.18 ; 14.7; 23.0; 30.9; 44.0; 53.6; 54.0
 Zuordnung : q, C-1/q, C-2; q, C-5; s, C-3; q, C-4; q, C-7; d, C-8; t, C-6

^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: -1.56; 6.65
 Zuordnung : Me_2Si ; $^tBu_3Si$

IR-Spektrum (cm^{-1}) 3340 (ν_{N-H})

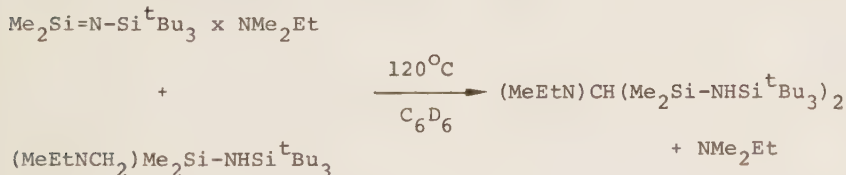
Analysen:

	% C	% H	% N
ber.:	62.36	12.60	6.80
gef.:	62.00	12.83	6.65

Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int. (%)	mögl. Zuordnung
615	3	(M) ⁺
558	15	(M- ^t Bu) ⁺
343	100	(MeEtNCHMe ₂ SiNHSi ^t Bu ₃) ⁺
287	25	(MeEtNCHMe ₂ SiNHSi ^t Bu ₂ H) ⁺
272	4	(Me ₂ SiNHSi ^t Bu ₃) ⁺
257	6	(MeNCHMe ₂ SiNHSi ^t Bu ₂) ⁺
217	10	(MeEtNCHMe ₂ SiNHSiMe ₃) ⁺
130	19	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
73	31	(Me ₃ Si) ⁺
72	18	(MeEtNCH ₂) ⁺

Ergebnis: Bei der Umsetzung von (MeEtNCH₂)Me₂Si-NHSi^tBu₃ mit Me₂Si=N-Si^tBu₃ x NMe₂Et im Verhältnis 1:1 in C₆D₆ bei 120°C erhält man in hoher Ausbeute die Verbindung (MeEtN)HC(Me₂Si-NHSi^tBu₃)₂



* Anmerkung: Thermolysiert man Me₂Si=N-Si^tBu₃ x NMe₂Et in C₆D₆ bei 130°C so erhält man ein Gemisch, aus 10% (MeEtNCH₂)Me₂Si-NHSi^tBu₃ und 90% (MeEtN)HC(Me₂Si-NHSi^tBu₃)₂.

Versuch 39: Umsetzung von Me₂Si=N-Si^tBu₃ x NMe₂Et mit H₂O im Verhältnis 2:1

Zu einer Lösung von 0.052 g (0.151 mmol) Me₂Si=N-Si^tBu₃ x NMe₂Et in 2 ml Et₂O gibt man unter Rühren bei RT 1.4 µl (0.075 mmol) H₂O. Man zieht nach einigen Minuten bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in C₆D₆ auf und mißt ein ¹H-NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C₆D₆):

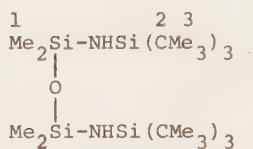
chem.Versch.	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
--------------	--------------	-----------	----------	----------

28.8; 105.7	2 : 9	$O(Me_2Si-NHSi^tBu_3)_2$	100	s.u.
-------------	-------	--------------------------	-----	------

Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man das analysenreine Siloxan $O(Me_2Si-NHSi^tBu_3)_2$.

Charakterisierung von

2.2.4.4-Tetramethyl-1.5-bis(tri-tert.-butylsilyl)-3-oxa-1.5-diazadisilapentan



M_r : 561.21 ($C_{28}H_{68}N_2OSi_4$)
 farbloser Festkörper
 Smp.: 87°C

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm.	chem.Verschiebung	Flächenverhältnisse
------	-------------------	---------------------

C_6D_6	28.8; 105.7	2 : 9
Et_2O	20.0; 101.8	2 : 9
THF	20.0; 101.1	2 : 9
CCl_4	15.6; 97.9	2 : 9

Zuordnung: $Me_2Si; ^tBu_3Si$

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 4.08; 22.9; 30.6

Zuordnung : C-1; C-2; C-3

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3330 (ν_{N-H})

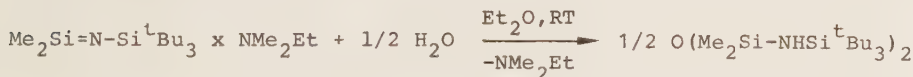
Analysen:

	% C	% H	% N
ber.:	59.93	12.07	4.99
gef.:	59.86	12.07	4.87

Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int (%)	mögl. Zuordnung
503	100	$(M-{}^t\text{Bu})^+$
445	3	$(M-{}^t\text{Bu}-\text{C}_4\text{H}_{10})^+$
389	5	$(M-{}^t\text{Bu}-\text{C}_4\text{H}_{10}-\text{C}_4\text{H}_8)^+$
272	10	$(\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3)^+$
230	3	$(\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_2\text{Me})^+$
188	2	$(\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{BuMe}_2)^+$
146	9	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_3)^+$
57	13	$(\text{Me}_3\text{C})^+$

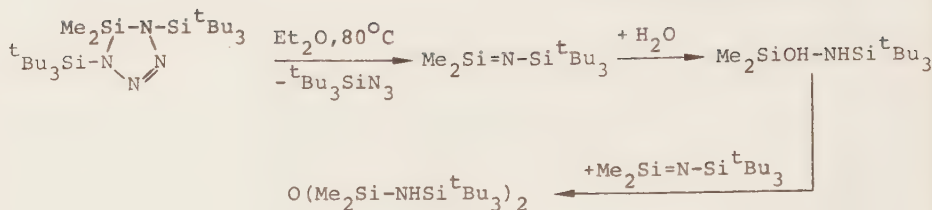
Ergebnis: Das Silaniminaminat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NMe_2Et reagiert im Solvens Et_2O bei RT mit H_2O im Verhältnis 1:2 zu dem Disiloxan $\text{O}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$.



Versuch 40: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O in Gegenwart von H_2O (2:1)

Eine Lösung von 0.083 g (0.162 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in 1.5 ml Et_2O sowie 1.46 μl (0.089 mmol) H_2O werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 25 Stunden auf 80°C erhitzt. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Et_2O) zeigt die quantitative Bildung des Siloxans $\text{O}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$ mit dem dazugehörigen Signal bei 20.1 Hz (Charakterisierung s. Versuch 39).

Ergebnis: Das Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ thermolysiert in Et_2O bei 80°C in Gegenwart eines halben Äquivalentes H_2O quantitativ zu ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und $\text{O}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$.

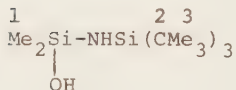


Versuch 41: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NMe_2Et mit H_2O im Überschuß.

Zu einem Gemisch aus 0.5 ml (28 mmol) H_2O und 0.5 ml THF tropft man unter Rühren bei RT eine Lösung von 0.290 g (0.842 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NMe_2Et in 2 ml THF. Das ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, THF) zeigt die quantitative Bildung einer Substanz mit Signalen bei 10.2 und 100.3 Hz im Verhältnis 2:9. Man zieht bei RT/ÖV alles Flüchtige ab und destilliert bei $40^\circ\text{C}/\text{HV}$. Nach Aufarbeitung des Destillats gewinnt man jedoch ein Gemisch, das 10% $^t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$ enthält. Dies legt den Schluß nahe, daß sich gebildetes $\text{Me}_2\text{SiOH}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ beim Destillieren in $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ und $^t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$ zersetzt. Aus diesem Grund entfällt hier die CH-Analyse.

Charakterisierung von

Hydroxydimethylsilyl-tri-tert.-butylsilyl-amin



M_r : 289.61 ($\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{NOSi}_2$)
 farbloser Festkörper
 Sdp.: $40^\circ\text{C}/\text{HV}$

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm.	chem.Verschiebung	Flächenverhältnisse
C_6D_6	14.7; 102.8	2 : 9
Et_2O	12.9; 102.1	2 : 9
THF	11.0; 101.1	2 : 9
Zuordnung:	Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$	

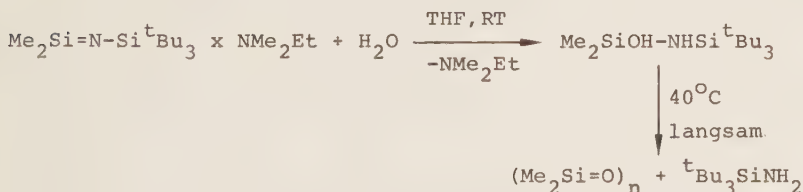
^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem. Verschiebung: 2.93; 22.8; 30.6

Zuordnung : C-1; C-2; C-3

Massenspektrum (70 eV): m/z 232 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$, 100%), 190 (232 $-\text{C}_3\text{H}_6$, 25%), 148 (190 $-\text{C}_3\text{H}_6$, 75%). Neben den Signalen des Silanols findet man noch die entsprechenden für $(\text{Me}_2\text{SiO}_3)$, $(\text{Me}_2\text{Si=O})_n$ sowie $\text{tBu}_3\text{SiNH}_2$.

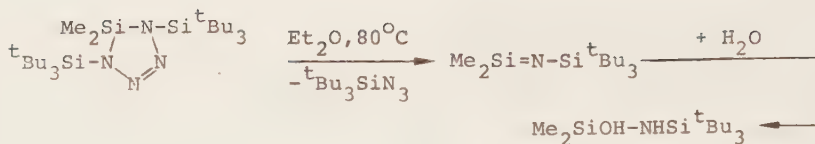
Ergebnis: Setzt man das Silaniminaddukt $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^{\text{tBu}}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ in THF bei RT mit einem Überschuß H_2O um, so erhält man $\text{Me}_2\text{SiOH-NHSi}^{\text{tBu}}_3$, das sich beim Destillieren z.T. in $(\text{Me}_2\text{Si=O})_n$ und $\text{tBu}_3\text{SiNH}_2$ zersetzt.



Versuch 42: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^{\text{tBu}}_3 \times \text{tBu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O in Gegenwart eines Überschusses H_2O

0.043 g (0.084 mmol) $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^{\text{tBu}}_3 \times \text{tBu}_3\text{SiN}_3$, gelöst in 1 ml Et_2O sowie 0.1 ml H_2O werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr auf 80°C erhitzt. Nach 0.5, 3.5, 21.5 Stunden haben sich 6, 49, 100% des eingesetzten Tetrazolins zum Silanol $\text{Me}_2\text{SiOH-NHSi}^{\text{tBu}}_3$ umgesetzt. Nach beendeter Umsetzung zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Et_2O) bei 13.1 Hz das Signal für die Me_2Si -Gruppe des Silanols $\text{Me}_2\text{SiOH-NHSi}^{\text{tBu}}_3$ (Charakterisierung s. Versuch 41).

Ergebnis: Das Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^{\text{tBu}}_3 \times \text{tBu}_3\text{SiN}_3$ thermolytisch in Et_2O bei 80°C in Gegenwart eines Überschusses H_2O quantitativ zu tBu_3SiN_3 und $\text{Me}_2\text{SiOH-NHSi}^{\text{tBu}}_3$.



Versuch 43: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit EtOH

Eine Lösung von 0.210 g (0.620 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ in 2 ml Et_2O wird bei RT mit 180 μl (3.10 mmol) EtOH versetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, Et_2O):

chem.Verschiebung	Flächen-verh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
13.4; 101.1	2 : 9	$\text{Me}_2\text{SiOEt}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	100	s.u.
189.7	-	NMe_2Et	100	*

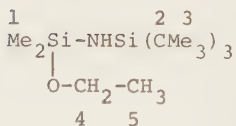
* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Man zieht bei RT/ÖV alle flüchtigen Bestandteile ab und destilliert bei $60^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 0.179g (0.564 mmol, 91% d.Th.)

Charakterisierung von

(Ethoxy-dimethylsilyl)-tri-tert.-butylsilyl-amin



M_r : 317.67 ($\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{NOSi}_2$)
 farblose Flüssigkeit
 Sdp.: $60^\circ\text{C}/\text{ÖV}$

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

LSm	chemische Verschiebung	Flächen-verh.
Et_2O	13.7; 101.6	6:27
C_6D_6	18.1; 101.4 (t, J=7.1Hz); 104.3; 324.6 (q, J=7.1Hz)	6:3:27:2

Zuordnung: Me_2Si ; CH_3	$^t\text{Bu}_3\text{Si}$; OCH_2	

^{13}C -NMR (22.49 MHz, Hz, C_6D_6):

chem. Verschiebung: 1.20; 18.6; 22.9; 30.6; 57.7

Zuordnung : C-1; C-5; C-2; C-3; C-4

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3320 ($\nu_{\text{N-H}}$)

<u>Analysen:</u>	% C	% H	% N
ber.:	60.50	12.38	4.41
gef.:	61.39	12.34	4.60

Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel. Int. (%)	mögl. Zuordnung
260	100	$(\text{M}-^t\text{Bu})^+$
218	16	$(\text{M}-^t\text{Bu}-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
176	8	$(\text{M}-^t\text{Bu}-2 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$
148	8	$(\text{Me}_2\text{SiOHNSiMe}_2)^+$
146	17	$(\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2)^+$
132	28	$(\text{Me}_2\text{SiOHNSiCH}_2)^+$
130	9	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
118	14	$(\text{MeSiH}_2\text{NHSiMe}_2)^+$
73	7	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
57	8	$(\text{Me}_3\text{C})^+$

Metastabile peaks:

m^* gef	m^* ber	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
182.9	182.78	260-42 $\rightarrow$ 218	C_3H_6
142.1	142.19	218-42 $\rightarrow$ 176	C_3H_6
124.5	124.45	176-28 $\rightarrow$ 148	C_2H_4
95.4	95.37	146-28 $\rightarrow$ 118	C_2H_4

Ergebnis: Beim Umsatz des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NMe_2Et mit Ethanol bei RT erhält man neben NMe_2Et quantitativ

die Verbindung $\text{Me}_2\text{SiOEt-NHSi}^t\text{Bu}_3$.



Versuch 44: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit 2.3-Dimethyl-1.3-butadien (DMB)

Eine Lösung von 0.038 g (0.110 mmol) $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ sowie 25 μl (0.222 mmol) DMB in 0.5 ml C_6H_6 wird im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 10 Tage auf 60°C erhitzt. (Bei RT keine Reaktion). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6H_6):

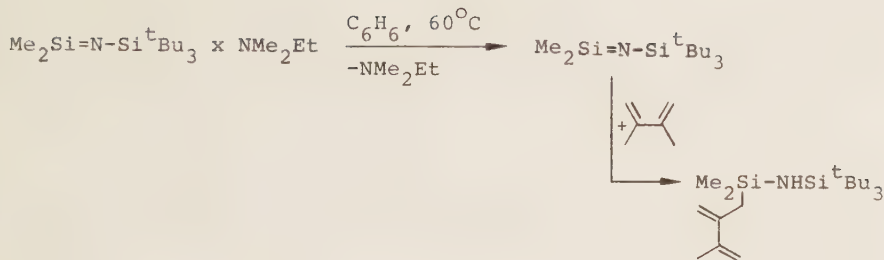
chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
23.0; 100.6	4 : 9	$\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{DMB}$ (En-Produkt)	100	Vers.23
186.1	-	NMe_2Et	100	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe.

Nachdem man bei RT/ÖV alles Flüchtige abgezogen hat, nimmt man erneut in C_6H_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6H_6):

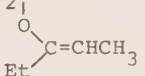
chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
23.5; 101.1; 167.0; 447.9 (m)	6:27:5:4	$\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{DMB}$ (En-Produkt)	100	Vers.23

Ergebnis: Erhitzt man das Silaniminaminat $\text{Me}_2\text{Si=NSi}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ in C_6H_6 in Gegenwart von DMB auf 60°C , so entsteht neben NMe_2Et quantitativ das En-Reaktionsprodukt.



Versuch 45: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Si}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 in Gegenwart von $\text{Et}_2\text{C}=\text{O}$

0.055 g (0.107 mmol) Silatetrazolin, 15 μl (0.142 mmol) $\text{Et}_2\text{C}=\text{O}$ und 0.5 ml C_6H_6 werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 12 Stunden auf 100°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt vollständigen Umsatz. Nach dem Öffnen des NMR-Rohres zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in CCl_4 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, CCl_4):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil
20.8; 89.1 (t, J=7.6 Hz);	6:3:27:	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	100
105.5; 136.1 (d, J=7.1 Hz);	3:2:1		
183.0 (q, J=7.6 Hz);			
408.7 (q, J=7.1 Hz)			
98.6	-	$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100

Die Verbindung wurde nicht weiter charakterisiert.

Versuch 46: Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit MeLi in THF bei -60°C

Zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 0.756 g (1.93 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ in 6 ml THF tropft man unter Rühren 1.93 mmol MeLi in 3 ml Et_2O . Nach einer Reaktionszeit von 60 Stunden bei -60°C entnimmt man bei RT eine Probe, zieht bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in THF auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, THF):

chem.Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
94.2	${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}{}^t\text{Bu}_3$	100	s.u.

Zur Charakterisierung gibt man zu einer Probe der Reaktionslösung einen Überschuß H_2O , wobei ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}{}^t\text{Bu}_3$ quantitativ in das Edukt ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ und LiOH überführt wird. Eine Weiterreaktion zum Silanol ${}^t\text{Bu}_2\text{SiOH-NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ erfolgt unter diesen Bedingungen aus sterischen Gründen nicht. (MeOH führt ebenfalls zu ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ sowie MeOLi . Eine Weiterreaktion zu ${}^t\text{Bu}_2\text{SiOMe-NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ und LiCl erfolgt in THF selbst bei 60°C nicht!)

Eine weitere Probe der Reaktionslösung wird bei RT/ÖV von allem Flüchtigen befreit und der feste Rückstand in Pentan aufgenommen (Niederschlag). Man läßt absitzen, überführt die überstehende Lösung in ein anderes NMR-Rohr und mißt davon ein ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, Pentan):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
103.0; 107.4; 164.5; 340.6	27:18:4:4	${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ + ${}^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	s.u.	s.u.

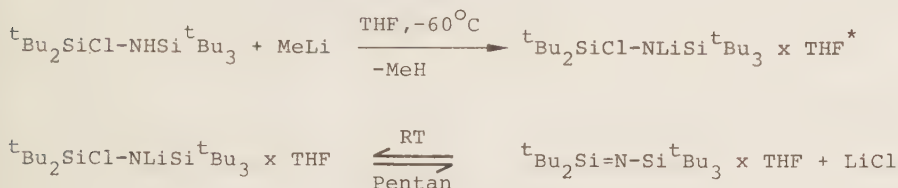
Da in Pentan die chemischen Verschiebungen für die ${}^t\text{Bu}_2\text{Si-}$ bzw. ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-}$ Gruppe des Silaniminadduktes ${}^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ denen des Lithiumamids ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ sehr ähnlich sind, können die prozentualen Anteile dieser beiden Verbindungen nur indirekt durch Hydrolyse bestimmt werden.

Man gibt daher zu dieser Probe einen Überschuß H_2O (Niederschlag von LiOH), zieht bei RT/ÖV Lösungsmittel und H_2O ab und nimmt den Rückstand in C_6D_6 auf.

Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
100.4; 110.2	2 : 3	${}^t\text{Bu}_2\text{SiOH-NHSi}{}^t\text{Bu}_3$	25	Vers.52
103.8; 108.7	2 : 3	${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NHSi}{}^t\text{Bu}_3$	75	Lit. 15

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ mit MeLi bei -60°C in THF erhält man neben CH_4 das Lithiumamid $t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$, das sich in Pentan mit dem Silaniminaddukt $t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ und LiCl ins Gleichgewicht setzt.



* Anmerkung: Von einer Probe der Reaktionslösung in Pentan (Darstellung s.o.) zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab und nimmt den Rückstand in C_6D_6 auf.

Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6 bindet $t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ 1 THF-Molekül (89.55 MHz, Hz): 118.2 ($^t\text{Bu}_3\text{Si}$); 129.2 ($^t\text{Bu}_2\text{Si}$); 105.0 + 299.6 (m + m, 1 THF). Die Signale für im Gleichgewicht mit $t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ stehendes $t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ sind verdeckt (Nachweis durch Hydrolyse als $t\text{Bu}_2\text{SiOH-NHSi}^t\text{Bu}_3$ (25%) neben $t\text{Bu}_2\text{SiCl-NHSi}^t\text{Bu}_3$ (75%). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ (89.55 MHz, Hz, C_6D_6): 105.0 ($^t\text{Bu}_2\text{Si}$); 130.2 ($^t\text{Bu}_3\text{Si}$); an das Li bzw. Silanimin koordiniertes THF ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht unterscheidbar.

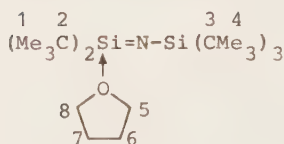
Versuch 47-49: Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$

Versuch 47 : Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ mit $t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times 2 \text{ THF}$ in Pentan

Zu einer Lösung von 7.16 g (32.6 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ in 40 ml Pentan tropft man unter Rühren bei -40°C 91.2 ml (32.6 mmol) einer 0.358 m Lösung von $t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times 2 \text{ THF}$ in Pentan. Man läßt im Kühlbad warmwerden, wobei sich die grüngelbe Reaktionslösung entfärbt. (Niederschlag von NaCl sowie N_2 -Entwicklung). Nach Abfritten von gebildetem NaCl und Einengen der Reaktionslösung kristallisiert man bei -78°C 10.9 g (25.4 mmol; 78% d.Th.) $t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$.

Charakterisierung von

N-(Tri-tert.-butylsilyl)-di-tert.-
butylsilanimin-Tetrahydrofuran



M_r : 427.87 ($C_{24}H_{53}NOSi_2$)
farblose Kristalle
Smp.: 139°C (Zers.)

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung	Flächenverh.
C_6D_6	105.0; 131.1; 99.2 (m); 352.8 (m)	18 : 27 : 4 : 4
THF	105.5; 99.1; - -	18 : 27
Pentan	108.3; 101.5; 179.2 (m); 402.7 (m)	18 : 27 : 4 : 4

Zuordnung: tBu_2Si ; tBu_3Si ; CH_2 ; OCH_2

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 24.3; 24.9; 25.6; 30.5; 32.3; 73.5

Zuordnung : C-6/7; C-3; C-2; C-1; C-4; C-5/8

^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm):

Lsm	chem.Verschiebung
C_6D_6	1.08; -14.7
THF	-2.56; -16.6

Zuordnung: tBu_2Si ; tBu_3Si

^{14}N -NMR (14.46 MHz, ppm, C_6D_6): -330

Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int. (%)	mögl. Zuordnung
298	100	$(\text{M}^* - \text{tBu})^+$
256	8	$(\text{M} - \text{tBu} - \text{C}_3\text{H}_6)^+$
214	19	$(\text{M} - \text{tBu} - 2 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$
172	25	$(\text{M} - \text{tBu} - 3 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$
158	10	$(\text{Me}_2\text{SiNSi}^{\text{tBu}}\text{H})^+$
146	15	$(\text{Me}_2\text{SiNHHSiMe}_3)^+$
132	31	$(\text{Me}_2\text{SiNHHSiMe}_2\text{H})^+$
130	73	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
100	71	$(\text{MeSiNSiMe}_2)^+$

* $\text{M} = \text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{tBu}}_3$

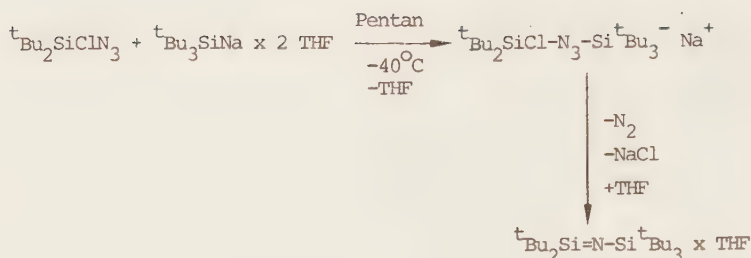
Metastabiler peak:

* m gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
154.0	153.7	298-84 $\rightarrow$ 214	2 x C_3H_6

Massenspektrum (70 eV) ab m/z (ohne m/z = 57):

m/z	rel.Int. (%)	rel.Int (%) von THF)
72	45	29
71	41	27
43	53	22
42	100	100
41	93	52

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{tBu}_2\text{SiClN}_3$ mit tBu_3SiNa in Pentan bei -40°C erhält man neben NaCl und N_2 quantitativ das Silaniminaddukt $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{tBu}}_3 \times \text{THF}$.



Anmerkung: Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zerfällt $\text{t-Bu}_2\text{Si=N-Si}^+\text{t-Bu}_3 \times \text{THF}$ in Toluol bei 230°C vollständig in ein Gemisch vieler Produkte, deren Konstitution bisher nicht aufgeklärt werden konnte.

Versuch 48: Umsetzung von $\text{t-Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}^+\text{t-Bu}_3 \times \text{THF}$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in Benzol

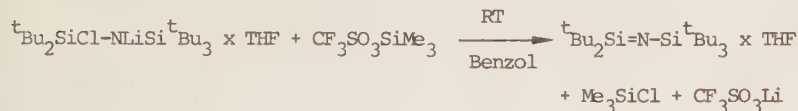
Zu einer Lösung von 0.226 g (0.480 mmol) $\text{t-Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}^+\text{t-Bu}_3 \times \text{THF}$ in 3 ml Benzol (Darstellung wie unter Versuch 46 beschrieben, Solvens Pentan anschließend durch C_6H_6 ersetzt) gibt man bei RT unter Rühren 87.1 μl (0.480 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ (Niederschlag). Man entnimmt nach einer halben Stunde eine Probe und mißt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6H_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
15.9	-	Me_3SiCl	75 **	*
-1.66	-	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$	25	*
105.0; 129.7; 350.6	18:27:4	$\text{t-Bu}_2\text{Si=N-Si}^+\text{t-Bu}_3 \times \text{THF}$	100	Vers.47

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

** Da im Solvens Benzol 25% $\text{t-Bu}_2\text{Si=N-Si}^+\text{t-Bu}_3 \times \text{THF}$ mit 75% $\text{t-Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}^+\text{t-Bu}_3 \times \text{THF}$ im Gleichgewicht stehen (vgl. Versuch 46), muß der molare Anteil am Me_3SiCl um 25% niedriger als der von $\text{t-Bu}_2\text{Si=N-Si}^+\text{t-Bu}_3 \times \text{THF}$ sein.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in Benzol bei RT erhält man neben Me_3SiCl und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ das Silaniminaddukt $t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$.

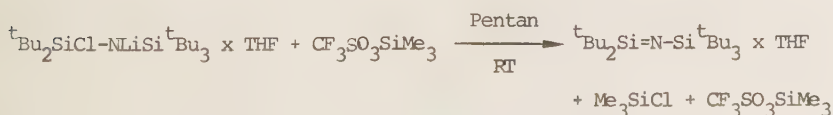


Versuch 49: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in Pentan

Zu einer Lösung von 0.226 g (0.480 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in 3 ml Pentan gibt man bei RT unter Rühren 87.1 μl (0.480 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ (Niederschlag). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Signale für Me_3SiCl , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ sowie für das Silaniminaddukt $t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ (genaue Integration war - bedingt durch das Lösungsmittel Pentan - nicht möglich). Man entnimmt nach 1.5 Stunden zwei Proben, zieht von beiden bei RT/ÖV alles Flüchtige ab und nimmt den Rückstand in C_6D_6 bzw. Pentan auf. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen folgende Signale (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung	Flächen- verh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
Pentan	101.5;108.3;179.2;402.7	27:18:4:4	$t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$	100	Vers.47
C_6D_6	105.3;130.2;344.7	18:27:4	"	"	"

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in Pentan bei RT erhält man neben Me_3SiCl und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ das Silaniminaddukt $t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$.

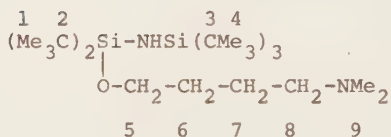


Versuch 50: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit NMe_2Et

Zu einer Lösung von 0.060 g (0.140 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in 2 ml C_6H_6 gibt man bei RT 0.1 ml (0.93 mmol) NMe_2Et . Nach ca. 1 Stunde trübt sich die Lösung und es entstehen zwei flüssige Phasen. Man zieht bei RT/ÖV alles Flüchtige ab und erhält als Rückstand analysenreines $(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O})^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$.

Charakterisierung von

2.2-Di-tert.-butyl-7-dimethyl-
amino-1-tri-tert.-butylsilyl-3-
oxa-1-aza-2-silaheptan



M_r : 472.95 ($\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{OSi}_2$)
farbloser Festkörper
Smp.: 152°C

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chemische Verschiebung	Flächenverh.
C_6D_6	106.7; 113.3; 138.5(m); 188.5; 194.9(t); 347.9(t)	18:27:4:6:2:2
CDCl_3	95.4; 100.4; 135.7(m); 194.9* ; 346.7(t)	18:27:4:8:2

Zuordnung: $t\text{Bu}_2\text{Si}$; $t\text{Bu}_3\text{Si}$; CH_2CH_2 ; NMe_2 ; NCH_2 ; OCH_2

* Das Triplet für NCH_2 liegt unter dem Signal für NMe_2

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem. Versch.: 23.1; 23.7; 24.6; 29.9; 30.9; 31.3; 45.6; 59.8; 65.1
Zuordnung : s, C-2; s, C-3; t, C-7; q, C-1; t, C-6; q, C-4; q, C-9; t, C-8; t, C-5

$^{29}\text{Si-NMR}$ (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chemische Verschiebung: -7.04; 7.23

Zuordnung : $t\text{Bu}_2\text{Si}$; $t\text{Bu}_3\text{Si}$

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3320 ($\nu_{\text{N-H}}$)

Analysen:	% C	% H	% N
ber.:	66.03	12.79	5.92
gef.:	64.64	11.59	6.18

Massenspektrum (70 eV):

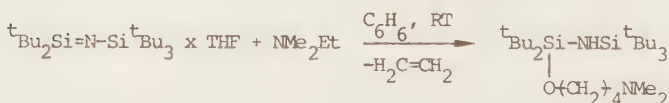
m/z	rel.Int. (%)	mögl. Zuordnung
472	1	(M) ⁺
457	4	(M-Me) ⁺
415	100	(M- ^t Bu) ⁺
372	6	(M-Me ₂ NC ₄ H ₈) ⁺
370	19	(M- ^t Bu-HNMe ₂) ⁺
356	4	(M-O(CH ₂) ₄ NMe ₂) ⁺
316	58	(^t Bu ₂ SiOHNSi ^t Bu ₃) ⁺
300	8	(^t Bu ₂ SiNHSi ^t Bu ₂ H) ⁺
298	7	(^t Bu ₂ SiNSi ^t Bu ₂) ⁺
274	23	(^t Bu ₂ SiOHNSi ^t BuMe) ⁺
258	15	(^t Bu ₂ SiNHSi ^t BuMeH) ⁺
256	5	(^t Bu ₂ SiNSi ^t BuMe) ⁺
232	8	(^t Bu ₂ SiOHNSiMe ₂) ⁺
216	13	(^t Bu ₂ SiNHSiMe ₂ H) ⁺
214	5	(^t Bu ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
202	9	(^t Bu ₂ SiNHSiMeH ₂) ⁺
200	6	(^t Bu ₂ SiNSiMeH) ⁺
190	5	(^t BuMeSiOHNSiMe ₂) ⁺
176	5	(^t BuMeSiOHNSiMeH) ⁺
174	19	(^t BuMeSiNHSiMe ₂ H) ⁺
172	9	(Me ₂ SiNSi ^t BuMe) ⁺
160	10	(^t BuMeSiNHSiMeH ₂) ⁺
158	9	(^t BuMeSiNSiMeH) ⁺
148	9	(Me ₂ SiOHNSiMe ₂) ⁺
146	17	(^t BuHSiNHSiMeH ₂) ⁺
144	8	(^t BuHSiNSiMeH) ⁺
134	8	(Me ₂ SiOHNSiMeH) ⁺
132	41	(Me ₂ SiNHSiMe ₂ H) ⁺

m/z	rel.Int (%)	mögl. Zuordnung
130	12	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
118	24	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2)^+$
100	1572	$(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)^+$
98	80	$(\text{H}_2\text{CSiNSiCH}_2)^+$
84	25	$(\text{MeNCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)^+$
59	84	$(\text{Me}_3\text{N})^+$
58	46	$(\text{Me}_2\text{NCH}_2)^+$
57	18	$(^t\text{Bu})^+$

Metastabiler peak:

m* gef	m* ber	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
237.6	237.56	316-42 → 274	C_3H_6

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit dem Donor NMe_2Et bildet sich - wohl neben $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ - ausschließlich $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$.

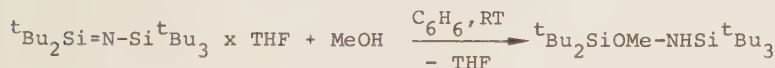


Versuch 51: Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit MeOH

Zu einer Lösung von 0.053 g (0.123 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF in 0.5 ml C_6H_6 gibt man bei RT 0.1 ml (2.5 mmol) MeOH. Nach Abziehen alles Flüchtigen bei RT/ÖV nimmt man den farblosen Rückstand in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
103.1; 112.1; 310.1	18:27:3	$^t\text{Bu}_2\text{SiOMe}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	100	Lit.15

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit MeOH in C_6H_6 entsteht THF sowie $t\text{Bu}_2\text{SiOMe}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$.

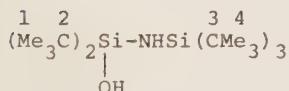


Versuch 52: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit H_2O im Überschuß

Zu einer Lösung von 0.137 g (0.320 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in 3 ml C_6H_6 gibt man bei RT unter Rühren 0.5 ml (28 mmol) H_2O in 2 ml THF. Nach Abziehen alles Flüchtigen bei RT/ÖV erhält man als farblosen Rückstand analysenreines Silanol $t\text{Bu}_2\text{SiOH}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$.

Charakterisierung von

Di-tert.-butyl-hydroxysilyl-
tri-tert.-butylsilylamin



M_r : 373.77 ($\text{C}_{20}\text{H}_{47}\text{NOSi}_2$)
farbloser Festkörper
Smp.: 130°C

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung			Flächenverhältnisse
C_6D_6	98.4;	108.9;	129.2	18 : 27 : 1
CCl_4	95.0;	103.5;	179.0	18 : 27 : 1
THF	96.4;	106.4		18 : 27

Zuordnung:	$t\text{Bu}_2\text{Si}$;	$t\text{Bu}_3\text{Si}$;	OH	

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm):

chem.Verschiebung: 22.0; 23.6; 29.0; 31.2

Zuordnung : C-2; C-3; C-1; C-4

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3295 ($\nu_{\text{N-H}}$); 3660 ($\nu_{\text{O-H}}$)

Analysen:

	% C	% H	% N
ber.:	64.27	12.68	3.75
gef.:	65.75	13.52	3.50

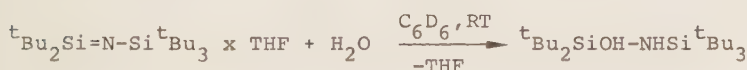
Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int. (%)	mögl.Zuordnung
316	93	(M- ^tBu) ⁺
298	11	($^t\text{Bu}_2\text{SiNSi}^t\text{Bu}_2$) ⁺
274	41	(M- $^t\text{Bu}-\text{C}_3\text{H}_6$) ⁺
258	7	($^t\text{BuOSiNHSi}^t\text{Bu}_2$) ⁺
256	7	($^t\text{Bu}_2\text{SiNSi}^t\text{BuMe}$) ⁺
232	15	(M- $^t\text{Bu}-2 \times \text{C}_3\text{H}_6$) ⁺
214	9	($^t\text{Bu}_2\text{SiNSiMe}_2$) ⁺
202	22	($^t\text{BuOSiNHSi}^t\text{BuH}$) ⁺
190	10	($^t\text{BuMeHSiNHSiMe}_2$) ⁺
172	17	($^t\text{BuMeSiNSiMe}_2$) ⁺
160	8	($^t\text{BuOSiNHSiMeH}$) ⁺
148	21	($\text{Me}_2\text{HOSiNHSiMe}_2$) ⁺
132	67	(MeOSiNHSiMe_2) ⁺
130	16	($\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2$) ⁺
118	34	(MeOSiNHSiMeH) ⁺
104	8	(MeOSiNHSiCH_2) ⁺
102	14	($\text{H}_2\text{SiNSiMe}_2$) ⁺
75	21	(Me_2SiOH) ⁺
74	14	($\text{H}_2\text{SiNSiH}_2$) ⁺
73	29	(Me_3Si) ⁺
57	100	(^tBu) ⁺

Metastabile peaks:

m [*] gef	m [*] ber	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
273.6	273.58	316-42 → 274	C ₃ H ₆
196.5	196.44	274-42 → 232	C ₃ H ₆
155.5	155.60	232-42 → 190	C ₃ H ₆
118.0	117.73	148-16 → 132	CH ₄
115.5	115.28	190-42 → 148	C ₃ H ₆

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit H₂O im Überschuß erhält man neben THF das Silanol $t\text{Bu}_2\text{SiOH}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$.



Versuch 53: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit H₂O im Verhältnis 2:1

Zu einer Lösung von 0.330 g (0.453 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF in 5 ml Et₂O gibt man unter Rühren bei RT 4.1 µl (0.227 mmol) H₂O. Die spontan einsetzende Reaktion bildet schlechtlösliches O($t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$)₂. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile nimmt man bis zur vollständigen Lösung in C₆H₆ bei 60°C auf und mißt ein ¹H-NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C₆H₆):

chem. Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
114.3; 122.8	3 : 2	O($t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$) ₂	100	s.u.

Charakterisierung von

2.2.4.4-Tetra-tert.-butyl-
1,5-bis-(tri-tert.-butylsilyl)-
-3-oxa-1,5-diaza-2,4-disila-
pentan



1 2

3 4

M_r : 729.53 ($\text{C}_{40}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{OSi}_4$)
farbloses Pulver

Smp.: 344°C (Zers.)

Löslichkeit in Toluol bei RT
ca. $3 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz, 60°C):

LSm	chem.Verschiebung	Flächenverh.
C_6D_6	114.3; 122.8	3 : 2
Toluol- d_8	112.1; 120.1	3 ; 2
THF	110.1; 115.2	3 : 2

Zuordnung:	$^t\text{Bu}_3\text{Si}; ^t\text{Bu}_2\text{Si}$	

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6 , 60°C):

chem.Verschiebung: 23.6; 24.1; 31.7

Zuordnung : C-2; C-3; C-1/C-4

$^{29}\text{Si-NMR}$ (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 4.84; 6.90

Zuordnung : $^t\text{Bu}_2\text{Si}; ^t\text{Bu}_3\text{Si}$

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3270 ($\nu_{\text{N-H}}$)

<u>Analysen:</u>	% C	% H	% N
ber.:	65.86	12.72	3.84
gef.:	65.12	12.54	3.65

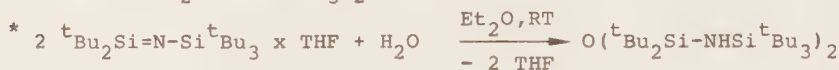
Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int (%)	mögl.Zuordnung
671	100	(M- ^t Bu) ⁺
629	3	(M- ^t Bu-C ₃ H ₆) ⁺
615	26	(M- ^t Bu-C ₄ H ₈) ⁺
559	6	(M- ^t Bu-2 x C ₄ H ₈) ⁺
557	5	(M- ^t Bu-C ₄ H ₁₀ -C ₄ H ₈) ⁺
531	5	(M- ^t Bu-2 x C ₃ H ₆ -C ₄ H ₈) ⁺
498	9	(^t BuC ₃ H ₅ SiOSi ^t Bu ₂ NHSi ^t Bu ₃) ⁺
456	14	(MeC ₃ H ₅ SiOSi ^t Bu ₂ NHSi ^t Bu ₃) ⁺
415	10	(H ₂ SiNHSi ^t Bu ₂ OSi ^t Bu ₂ NSiHC ₂ H ₃) ⁺
414	9	(MeC ₃ H ₅ SiOSi ^t BuMeNHSi ^t Bu ₃) ⁺
373	6	(H ₂ SiNHSi ^t BuMeOSi ^t Bu ₂ NSiHC ₂ H ₃) ⁺
372	7	(MeC ₃ H ₅ SiOSiMe ₂ NHSi ^t Bu ₃) ⁺
356	3	(HC ₃ H ₅ SiOSiMe ₂ NHSi ^t Bu ₃) ⁺
356	5	(^t Bu ₂ SiNHSi ^t Bu ₃) ⁺
316	5	(HC ₃ H ₅ SiOSiMe ₂ NHSi ^t Bu ₂ Me) ⁺
298	6	(^t Bu ₂ SiNSi ^t Bu ₂) ⁺
289	5	(H ₂ SiNHSiMe ₂ OSi ^t BuMeNSiHC ₂ H ₃) ⁺
205	17	(H ₂ SiNHSiMeHOSiH ₂ NSiHC ₂ H ₃) ⁺
174	5	(^t BuMeSiNHSiMe ₂ H) ⁺
160	11	(^t BuHSiNHSiMe ₂ H) ⁺
146	9	(Me ₂ SiNHSiMe ₃) ⁺
139	41	(^t BuC ₃ H ₄ SiO) ⁺
132	10	(Me ₂ SiNHSiMe ₂ H) ⁺
131	7	(^t BuMeSiOMe) ⁺
130	7	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
115	22	(^t BuH ₂ CSiO) ⁺
99	7	(^t BuSiCH ₂) ⁺
73	60	(Me ₃ Si) ⁺
57	21	(^t Bu) ⁺

Metastabile peaks:

m* gef	m* ber	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
589.8	589.63	671-42 → 629	C ₃ H ₆
563.9	563.67	671-56 → 615	C ₄ H ₈
508.3	508.10	615-56 → 559	C ₄ H ₈
458.5	458.47	615-84 → 531	2 x C ₃ H ₆
369.5	369.60	671-173 → 498	^t Bu ₂ SiMeNH ₂
309.5	309.57	441-56 → 358	C ₄ H ₈

Ergebnis: Durch Reaktion von ^tBu₂Si=N-Si^tBu₃ x THF mit H₂O im Verhältnis 2:1 erhält man neben THF das schlecht lösliche Siloxan O(^tBu₂Si-NHSi^tBu₃)₂.



Kristallstrukturdaten s. Kap. 2.1.4.1

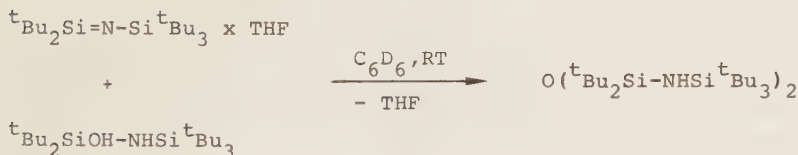
Versuch 54: Umsetzung von ^tBu₂Si=N-Si^tBu₃ x THF mit ^tBu₂SiOH-NHSi^tBu₃—

Zu einer bei RT gerührten Lösung von 0.048 g (0.113 mmol) ^tBu₂Si=N-Si^tBu₃ x THF in 3 ml C₆D₆ tropft man 0.042 g (0.113 mmol) ^tBu₂SiOH-NHSi^tBu₃ in 2 ml C₆D₆. Es bildet sich augenblicklich ein Niederschlag von schlecht löslichem O(^tBu₂Si-NHSi^tBu₃)₂. Man erwärmt das heterogene Gemisch auf ca. 60°C, wobei der Niederschlag vollständig in Lösung geht. Das ¹H-NMR-Spektrum der warm abgefüllten Reaktionslösung zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C₆D₆, 60°C):

chem. Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
114.3; 122.8	3 : 2	O(^t Bu ₂ Si-NHSi ^t Bu ₃) ₂	100	Vers. 53
126.3 (m); 319.6 (m)	1 : 1	THF	100	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Ergebnis: Durch Umsetzung des Silaniminadduktes $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit $t\text{Bu}_2\text{SiOH}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ erhält man neben THF das Siloxan $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$.

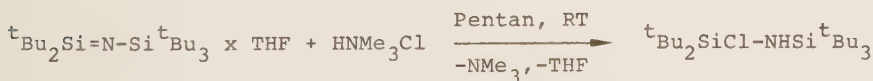


Versuch 55: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit HNMe_3Cl . -Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$.

Eine Lösung von 0.214 g (0.500 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF in 5 ml Pentan wird unter Rühren bei RT mit 0.053 g (0.550 mmol) HNMe_3Cl versetzt. Nach Abfrühen von überschüssigem HNMe_3Cl bzw. durch Spuren von Wasser gebildetem, in Pentan unlöslichem, $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$ und Abkondensieren alles Flüchtigen bei RT/ÖV zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6) des Rückstandes die quantitative Bildung von $t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$.

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
106.3; 108.2	2 : 3	$t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	100	Lit. 15

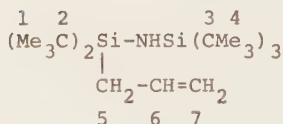
Ergebnis: Bei der Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit HNMe_3Cl in Pentan bei RT entsteht neben NMe_3 und THF quantitativ $t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$.



Versuch 56: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit Propen bzw. 2.3-Dimethyl-1.3-butadien

Eine Lösung von 0.043 g (0.100 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ und 1 mmol Propen in 0.4 ml C_6D_6 wird im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 21 Stunden auf 60°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die quantitative Bildung von $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_5)-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$. Nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man die analysenreine Verbindung.

Charakterisierung von (Di-tert.-butyl-(2-propenyl)silyl)-tri-tert.-butylsilylamin



M_r : 397.84 ($\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{NSi}_2$)
 farbloser Festkörper
 Smp.: 121°C

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung	Flächenverh.
C_6D_6	105.3; 106.7; 181.7(m) / 189.5 (m); 459.3 (m); 543.6 (m)	18:27:2:2:1
CCl_4	97.9; 103.8; 167.7 (m) / 175.8 (m); 441.2 (m); 532.2 (m)	18:27:2:2:1

Zuordnung: $t\text{Bu}_2\text{Si}$; $t\text{Bu}_3\text{Si}$; SiCH_2 ; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$; $\text{HC}=\text{CH}_2$

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 22.9; 23.3; 23.7; 30.2; 31.3; 114.7; 136.1
 Zuordnung: t, C-5; s, C-2; s, C-3; q, C-1; q, C-4; t, C-7; d, C-6

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1628 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 3310 ($\nu_{\text{N}-\text{H}}$)

<u>Analysen:</u>	% C	% H	% N
ber.:	69.44	12.92	3.52
gef.:	68.22	11.58	3.24

Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int. (%)	mögl. Zuordnung
356	9	$(M-C_3H_5)^+$
340	100	$(M-^tBu)^+$
298	3	$(M-^tBu-C_3H_6)^+$
284	20	$(M-^tBu-C_4H_8)^+$
242	6	$(^tBu_2C_3H_5SiNHSiMeH)^+$
200	3	$(^tBuMeC_3H_5SiNHSiMeH)^+$
186	5	$(^tBuMeC_3H_5SiNHSiH_2)^+$
174	10	$(^tBuMeSiNHSiMe_2H)^{\ddagger}$
172	12	$(Me_2C_3H_5SiNHSiMe_2)^+$
146	20	$(Me_2SiNHSiMe_3)^+$
142	10	$(MeC_3H_5SiNSiMeH)^+$
132	30	$(Me_2SiNHSiMe_2H)^+$
130	24	$(Me_2SiNSiMe_2)^+$
118	7	$(Me_2SiNHSiMeH_2)^+$
116	10	$(Me_2SiNSiMeH)^{\ddagger}$
100	17	$(Me_2Si_2N)^+$
74	11	$(H_2SiNSiH_2)^+$
73	32	$(Me_3Si)^+$
57	45	$(^tBu)^+$

Metastabile peaks:

m* _{gef}	m* _{ber}	mögl. Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
237.3	237.22	340-56 → 284	C ₄ H ₈
206.3	206.21	284-42 → 242	C ₃ H ₆
165.2	165.29	242-42 → 200	C ₃ H ₆

Ergebnis: Bei der Umsetzung des Silaniminadduktes $^tBu_2Si=N-Si^tBu_3$ x THF mit Propen ($H_2C=CHCH_3$) in C₆D₆ bildet sich neben THF das En-Produkt $^tBu_2Si(C_3H_5)-NHSi^tBu_3$.



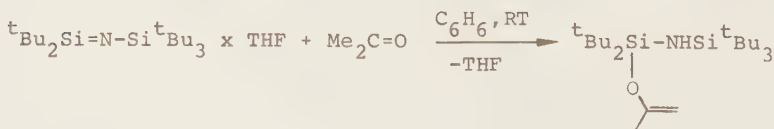
Anmerkung: Erhitzt man ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (1:3) in benzolischer Lösung 6 Stunden auf 60°C , so zeigt nach Abziehen aller flüchtigen Anteile bei RT/ÖV das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (89.55 MHz, C_6D_6) Signale bei 108.9, 168.0(m), 213.1(m) und 464.9 Hz(m) im Verhältnis 45:3:2:4, die der Verbindung $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{CH}_2){}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ zugeordnet werden.

Versuch 57: Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit Aceton

Zu einer Lösung von 0.040 g (0.093 mmol) ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in 0.5 ml C_6H_6 gibt man bei RT 0.1 ml (1.36 mmol) Aceton. Nach wenigen Minuten zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in C_6D_6 auf und mißt ein ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (89.55 MHz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
108.7; 111.4; 160.0(br)/ 160.7(br); 370.4(m); 394.8(m)	18:27:3 :1:1	${}^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_5)-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$	100	Vers.70

Ergebnis: Bei der Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit Aceton in Benzol bei RT entsteht quantitativ neben THF das En-Produkt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_5)-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$.

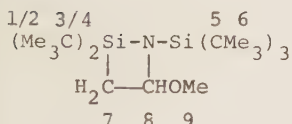


Versuch 58: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit Methylvinylether

0.040 g (0.093 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$, 0.93 mmol $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOMe}$ und 0.6 ml C_6D_6 werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 30 Stunden auf 60°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung des (2+2)-Cycloaddukts von $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOMe}$ an $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile erhält man das farblose, analysenreine Produkt.

Charakterisierung von

2.2-Di-tert.-butyl-4-methoxy-
1-tri-tert.-butylsilyl-1-aza-
2-silacyclobutan



M_r : 413.84 ($\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{NOSi}_2$)
farbloser Festkörper
Smp.: 114°C (Zers.)

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung*	Flächenverh.
C_6D_6	102.8/108.7; 115.5; 260.3(s); 440.4(m)	9:9:27:3:1
CCl_4	101.6/102.1; 104.2; 275.1(s); 441.8(m)	9:9:27:3:1

Zuordnung: $t\text{Bu}_2\text{Si}$; $t\text{Bu}_3\text{Si}$; OMe ; CH

* Das Signal für SiCH_2 ist verdeckt

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Versch.: 17.2; 24.0/24.9; 24.2; 29.9/30.1; 32.2; 51.1; 90.5

Zuordnung : C-7; C-3/4 ; C-5; C-1/2 ; C-6; C-9; C-8

Analysen:

	% C	% H	% N
ber.:	66.75	12.42	3.39
gef.:	66.04	11.54	3.31

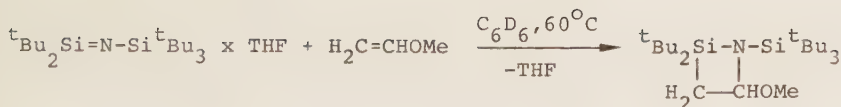
Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int (%)	mögl. Zuordnung
356	100	(M- ^t Bu) ⁺
324	9	(M- ^t Bu-MeOH) ⁺
314	1	(M- ^t Bu-C ₃ H ₆) ⁺
242	8	(^t Bu ₂ SiNSi ^t BuH) ⁺
240	6	(^t Bu ₂ CHSiNSiMe ₂ CH) ⁺
131	10	(^t BuMeSiOMe) ⁺
130	6	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
116	3	(MeHSiNSiMe ₂) ⁺
100	17	(Me ₂ Si ₂ N) ⁺
99	6	(^t BuSiCH ₂) ⁺
89	54	(Me ₂ SiOMe) ⁺
75	3	(MeHSiOMe) ⁺
73	36	(Me ₃ Si) ⁺
59	10	(MeSiO) ⁺
57	23	(^t Bu) ⁺

Metastabile peaks:

m* gef	m* ber	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
277.0	276.96	356-42 → 314	C ₃ H ₆
178.0	177.78	324-84 → 240	2 x C ₃ H ₆
60.4	60.47	131-42 → 89	C ₃ H ₆
48.3	48.50	116-41 → 75	C ₂ H ₃ N

Ergebnis: Das Silaniminaddukt ^tBu₂Si=N-Si^tBu₃ x THF reagiert mit Methylvinylether (H₂C=CHOMe) in Benzol bei 60°C unter Freisetzung von THF quantitativ zum (2+2)-Cycloaddukt.

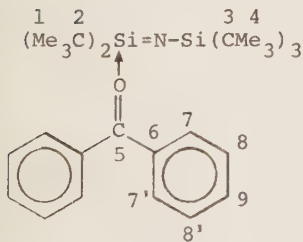


Versuch 59: Darstellung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$

Zu einer Lösung von 0.268 g (1.47 mmol) $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in 5 ml Et_2O tropft man bei RT unter Rühren 0.522 g (1.47 mmol) ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in 3 ml Et_2O (intensive Rotfärbung der Reaktionslösung). Unmittelbar nach Beendigung des Zutropfens entnimmt man eine Probe, zieht bei RT/ÖV alles Flüchtige ab und nimmt den dunkelroten Rückstand in C_6D_6 auf. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (89.55 MHz, C_6D_6) zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen bei 101.3, 122.1, 635.7(m) und 689.9(m) Hz im Verhältnis 18:27:6:4. Nach Abkondensieren von allem Flüchtigen nimmt man den Rückstand in 15 ml Pentan auf und kristallisiert bei -78°C 0.720 g (1.34 mmol; 91% d.Th.) dunkelrotes Silaniminaddukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$.

Charakterisierung von

N-(Tri-tert.-butylsilyl)-di-tert.-butylsilanimin-Benzophenon



M_r : 537.98 ($\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{NOSi}_2$)
dunkelrote Kristalle, sehr gut löslich in Et_2O , mäßig löslich in Pentan bzw. Benzol. In Lösung ist die Verbindung sehr hydrolyseempfindlich; die Kristalle sind an Luft minutenlang stabil.

${}^1\text{H}$ -NMR (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung

Flächenverh.

101.9; 121.4; 633.8(m); 689.0(m) 18:27:6:4

Zuordnung: ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}$; ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$; m/p-H ; o-H

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Versch.: 23.5; 29.6; 31.5; 128.3; 130.2 132.1; 138.3; 196.0

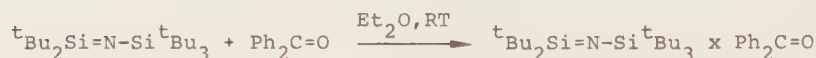
Zuordnung : C-2/3; C-1; C-4; C-8/8'; C-7/7'; C-9; C-6; C-5

$^{29}\text{Si-NMR}$ (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 54.2; -9.64

Zuordnung : $^t\text{Bu}_2\text{Si}$; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Et_2O bei RT erhält man quantitativ das Silaniminaddukt $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$.



Anmerkung: Erwärmt man eine Lösung von $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in C_6D_6 auf 80°C , so entfärbt sie sich fast vollständig. Beim Abkühlen tritt erneut die dunkelrote Farbe auf. Mehrtägiges Erhitzen bei 80°C führt zu den Produkten der Thermolyse von $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in C_6D_6 .

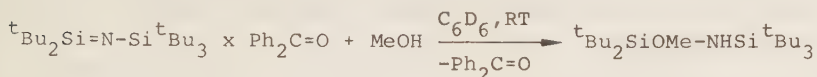
Kristallstrukturdaten s.Kap.2.2.2.1

Versuch 60: Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ mit MeOH

Eine Lösung von 0.044 g (0.081 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in 0.5 ml C_6D_6 wird bei RT mit 0.1 ml (2.5 mmol) MeOH versetzt. Man zieht alles Flüchtige bei RT/ÖV ab, löst den farblosen Rückstand in C_6D_6 und mißt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das neben den beiden Multipletts für $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ folgende Signale zeigt ($89.55 \text{ MHz, Hz, } \text{C}_6\text{D}_6$):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
103.3; 112.4; 310.1	18:27:3	$^t\text{Bu}_2\text{SiOMe-NHSi}^t\text{Bu}_3$	100	Lit

Ergebnis: Das Silaniminaddukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ reagiert in C_6D_6 bei RT mit MeOH quantitativ unter Insertion in die OH-Bindung zu ${}^t\text{Bu}_2\text{SiOMe}-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ sowie $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$.

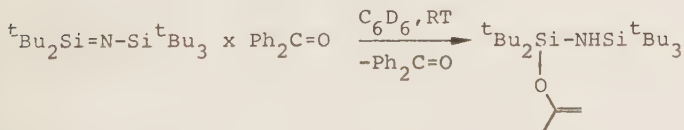


Versuch 61: Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ mit Aceton

Zu einer Lösung von 0.029 g (0.053 mmol) ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in 0.5 ml C_6D_6 spritzt man bei RT 0.1 ml (1.36 mmol) Aceton. Nach Abkondensieren von allem Flüchtigen bei RT/ÖV nimmt man den farblosen Rückstand in C_6D_6 auf und mißt ein ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das neben den beiden Multipletts für $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ folgende Signale zeigt (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
108.4; 111.1; 159.7 (br) / 160.4 (br); 370.2 (m); 394.9 (m)	18:27:3:1:1	${}^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_5)-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$	100	Vers. 70

Ergebnis: Bei der Umsetzung des Silaniminadduktes ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ mit Aceton bei RT in C_6D_6 bildet sich neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ unter En-Reaktion ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_5)-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$.



Versuch 62: Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$

Eine Lösung von 0.145 g (0.408 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in 1 ml C_6D_6 wird bei RT mit 0.3 ml (2.78 mmol) NMe_2Et versetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
108.9; 123.6;	18 : 27	$t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times \text{NMe}_2\text{Et}$	100	s.u.
79.2 (t, J=7.3 Hz); 187.8; 207.9 (q, J=7.3 Hz)	3:6:2	NMe_2Et	-	-

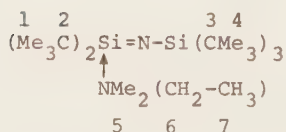
*

Da Amin im Überschuß eingesetzt wurde, entfallen hier die entsprechenden Angaben. Gebundenes und freies Amin sind nicht unterscheidbar (^1H -NMR von NMe_2Et ; 89.55 MHz, Hz, C_6D_6 : 87.4 (t, J=7.3 Hz); 187.3; 195.4 (q, J=7.3 Hz); Flächenverhältnisse: 3:6:2.

Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile verbleibt als Rückstand reines, farbloses $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$.

Charakterisierung von

N-(Tri-tert.-butylsilyl)-di-tert.-butylsilanimin-Ethyl-dimethylamin



M_r : 428.90 ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{Si}_2$)
farbloser Festkörper, hydrolyseempfindlich

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz, C_6D_6 ; Konzentration a<b<c):

Probe	chem.Verschiebung	Flächenverh.
<u>a</u>	101.6; 123.8; 74.5 (t, J=7.1 Hz); 187.0; 209.8 (q, J=7.1 Hz)	18:27:3:6:2
<u>b</u>	105.0; 125.8; 55.2 (t, J=7.1 Hz); 189.3; 237.6 (q, J=7.1 Hz)	18:27:3:6:2
<u>c</u>	107.0; 123.8; 51.3 (t, J=7.1 Hz); 192.4; 250.9 (q, J=7.1 Hz)	18:27:3:6:2

Zuordn.:	$t\text{Bu}_2\text{Si}$; $t\text{Bu}_3\text{Si}$; CH_3	; NMe_2 ; NCH_2

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem. Versch.: 7.56; 24.9; 27.8; 31.4; 32.3; 44.2; 52.3

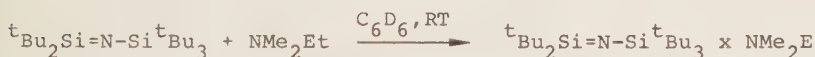
Zuordnung : C-7; C-3; C-2; C-1; C-4; C-5; C-6

^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chem. Verschiebung: 18.1; -13.6

Zuordnung : tBu_2Si ; tBu_3Si

Ergebnis: Das Silanimin $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3$ setzt sich mit NMe_2Et in C_6D_6 bei RT zu dem Addukt $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ um.



Versuch 63: Umsetzung von $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit THF

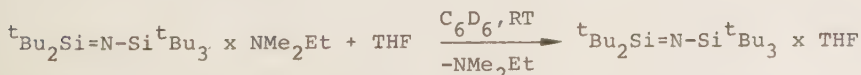
Zu einer Lösung von 0.055 g (0.129 mmol) $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ in 0.5 ml C_6D_6 gibt man bei RT 21 μl (0.258 mmol) THF. Nach 5 min* zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem. Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
--------------------	--------------	-----------	----------	----------

105.3; 130.4; 353.3 (m)	18:27:4	$\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3$ $\times \text{THF}$	100	Vers. 47
----------------------------	---------	---	-----	----------

Ergebnis: Bei der Umsetzung des Silaniminadduktes

$\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit THF in C_6D_6 bei RT entstehen freies NMe_2Et und $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_3 \times \text{THF}$.



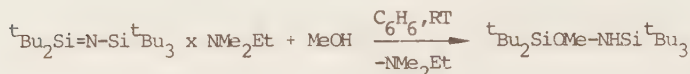
* Anmerkung: Längeres Stehen der Reaktionslösung bei RT führt zur Bildung von $(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O})\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^{\text{t}}\text{Bu}_3$ (vgl. Versuch 50).

Versuch 64: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit MeOH

Eine Lösung von 0.044 g (0.103 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ in 0.5 ml C_6H_6 wird bei RT mit 0.1 ml (2.5 mmol) MeOH versetzt. Nach Abkondensieren von allem Flüchtigen bei RT/ÖV nimmt man den farblosen Rückstand in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
103.4; 111.9; 310.5	18 : 27 : 3	$t\text{Bu}_2\text{SiOMe}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	100	Lit.15

Ergebnis: $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ reagiert mit MeOH in C_6H_6 zu $t\text{Bu}_2\text{SiOMe}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ und NMe_2Et .



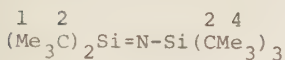
Versuch 65: Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ durch Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ mit $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Bu_2O

Zu einer Lösung von 30.9 mmol $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 150 ml Dibutylether tropft man langsam unter Rühren bei -78°C 6.79 g (30.9 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ in 5 ml Dibutylether. Nach Beendigung des Zutropfens läßt man die Reaktionslösung im Aceton/Trockeneisbad auf RT kommen, wobei bei -50°C merkliche N_2 -Entwicklung und wenig später Niederschlagsbildung (NaCl) einsetzt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bei RT/HV nimmt man den Rückstand in Pentan auf, frittet vom Unlöslichen ab und kristallisiert durch langsames Abkühlen auf -78°C das Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in Form von langen, blaßgelben Nadeln aus.

Ausbeute: 6.60 g (18.6 mmol; 60% d.Th.)

Charakterisierung von

N-(Tri-tert.-butylsilyl)-di-
tert.-butylsilanimin



M_r : 355.76 ($\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{NSi}_2$)
blaßgelbe Nadeln, äußerst
hydrolyseempfindlich
Smp.: 85°C (Zers.)

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung	Flächenverhältnisse
C_6D_6	99.2; 119.9	2 : 3
Et_2O	109.4; 100.4	2 : 3
C_6H_{12}	117.8; 100.7	2 : 3

Zuordnung: tBu_2Si ; tBu_3Si

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 23.5; 29.5; 31.4

Zuordnung : C-2/3; C-1; C-4

^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 78.4; -7.70

Zuordnung : tBu_2Si ; tBu_3Si

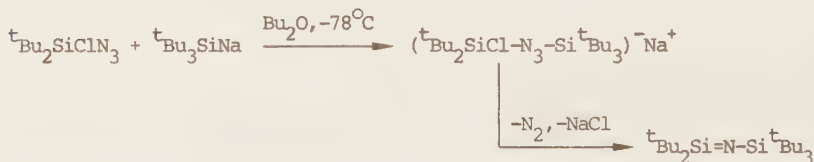
^{14}N -NMR (14.46 MHz, ppm, C_6D_6): -230

IR-Spektrum (Tieftemperaturkondensat, 15 K, cm^{-1}): 1326 ($\nu_{\text{Si}=\text{N}}$)

Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int (%)	mögl. Zuordnung
298	100	$(M-{}^t\text{Bu})^+$
256	3	$(M-{}^t\text{Bu}-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
214	14	$(M-{}^t\text{Bu}-2 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$
172	18	$(M-{}^t\text{Bu}-3 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$
130	54	$(M-{}^t\text{Bu}-4 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$
100	42	$(\text{MeSiNSiMe})^+$
73	14	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
57	32	$({}^t\text{Bu})^+$

Ergebnis: Bei der Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Dibutylether bei -78°C erhält man neben N_2 und NaCl quantitativ das bei RT stabile Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$.



Anmerkung: In einem Versuch wurde die entstandene N_2 -Menge durch Töplern bestimmt: 0.242 g (1.101 mmol) ${}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ entwickelten bei der Umsetzung 1.079 mmol (99% d.Th.) N_2 .

Versuch 66: Thermolyse von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in C_6D_6 bzw. Et_2O bzw. ohne Lösungsmittel

Eine Lösung von 0.044 g (0.123 mmol) ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ in 1 ml C_6D_6 wird im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 21 Tage bis zur vollständigen Thermolyse des Edukts auf 180°C erhitzt. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
108.0;110.6	3 : 2	${}^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_5)\text{-NDSi}{}^t\text{Bu}_3$	37	s.u.
110.6;115.8;204.4	3 : 2 :	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2{}^t\text{Bu}_2\text{Si-NHSi}{}^t\text{Bu}_3)_2$	63	Vers.72
461.0	* : *			

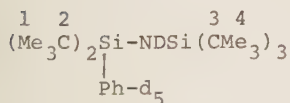
*

Das exakte Flächenverhältnis der Signale des Di-Enproduktes $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2{}^t\text{Bu}_2\text{Si-NHSi}{}^t\text{Bu}_3)_2$ sollte 54:36:4:2 sein. Da die Flächen der Signale bei 204.4 und 461.0 Hz jedoch deutlich zu klein sind, müssen unter den oben angegebenen Signalen im ${}^t\text{Bu}$ -Bereich eine größere Zahl von Signalen mit kleiner Intensität liegen, die vermutlich die um n-Isobuteneinheiten ärmeren Abbauprodukte des Silanimins ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-Si}{}^t\text{Bu}_3$ sind. Bisläng konnten diese noch nicht isoliert und charakterisiert werden.

Nach Öffnen des NMR-Rohres und Abziehen aller flüchtigen Bestandteile trennt man nach Zugabe von 3 ml eines 1:1 Gemisches Pentan/MeOH den größten Teil des schlecht löslichen Di-Enproduktes $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2{}^t\text{Bu}_2\text{Si-NHSi}{}^t\text{Bu}_3)_2$ ab. Die überstehende Lösung enthält nun hauptsächlich ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_5)\text{-NDSi}{}^t\text{Bu}_3$. Durch Trennung mittels HPLC (Säule ODS; mobile Phase MeOH/ ${}^t\text{BuOMe}$ = 65:35; Kapazitätsfaktor $k = 0.84$) erhält man diese Verbindung in reiner Form. Eine C,H,N-Analyse war wegen der geringen Substanzmenge nicht möglich.

Charakterisierung von

Deutero-(di-tert.-butyl-(pentadeutero-phenyl)silyl)-tri-tert.-butyl-silylamin



M_r : 439.91 ($\text{C}_{26}\text{D}_6\text{H}_{45}\text{NSi}_2$)
 farbloser Festkörper
 Smp.: 131°C

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung	Flächenverhältnisse
C_6D_6	108.4; 111.4	3 : 2
CDCl_3	100.2; 101.9	3 : 2

Zuordnung: $^t\text{Bu}_3\text{Si}$; $^t\text{Bu}_2\text{Si}$

$^2\text{H-NMR}$ (13.71 MHz, ppm, CHCl_3):

chem.Verschiebung	Flächenverhältnisse	Zuordnung
-0.013; 7.30; 8.01	1 : 3 : 2	ND; Ph- d_5

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6)^{*}:

chem.Verschiebung: 22.5; 24.0; 30.7; 31.1

Zuordnung : C-2; C-3; C-1; C-4

* Die chemischen Verschiebungen der aromatischen C-Atome konnten wegen der durch Deuterium bedingten sehr langen Relaxationszeiten nicht ermittelt werden.

IR-Spektrum (cm^{-1}): 2270 ($\nu_{\text{C-D}}$); 2410 ($\nu_{\text{N-D}}$)

Massenspektrum (70 eV):

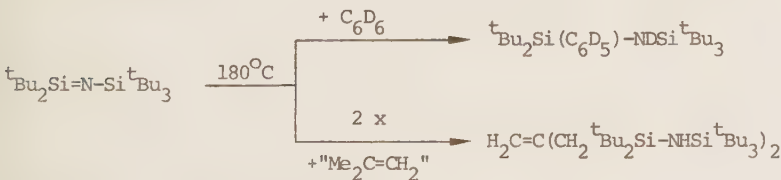
m/z	rel.Int (%)	mögl.Zuordnung
382	100	$(\text{M}-^t\text{Bu})^+$
340	9	$(\text{M}-^t\text{Bu}-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
298	21	$(\text{M}-^t\text{Bu}-2 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$
268	6	$(\text{M}-^t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_{18})^+$
256	21	$(\text{M}-^t\text{Bu}-3 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$
226	5	$(\text{M}-^t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_{18}-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
214	46	$(\text{M}-^t\text{Bu}-4 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$

m/z	rel.Int (%)	mögl. Zuordnung
200	10	$(\text{Ph-d}_5\text{MeHSiNDSiMe}_2)^+$
184	10	$(\text{M-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_{18-2} \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$
140	17	$(\text{Ph-d}_5\text{Me}_2\text{Si})^+$
130	30	$(\text{Me}_2\text{SiNDSiMe}_2)^+$
126	13	$(\text{Ph-d}_5\text{MeHSi})^+$
57	63	$(^t\text{Bu})^+$

Metastabile peaks:

m* gef	m* ber	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
302.5	302.62	382-42 → 340	C_3H_6
232.6	232.47	382-84 → 298	$2 \times \text{C}_3\text{H}_6$

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silanimins $^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ in C_6D_6 bei 180°C bilden sich $\text{H}_2\text{C=C}(\text{CH}_2^t\text{Bu}_2\text{Si-NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$, $^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_5)\text{-NDSi}^t\text{Bu}_3$ sowie eine Anzahl nicht näher bestimmter Substanzen.



Anmerkung 1: Thermolysiert man das Silanimin $^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ 12 Stunden bei 160°C ohne Lösungsmittel und nimmt anschließend das Thermolysat in C_6D_6 auf, so zeigt das ^1H -NMR-Spektrum im wesentlichen die Signale für das oben beschriebene Di-Enprodukt.

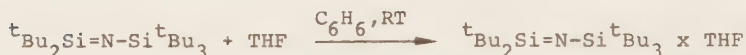
Anmerkung 2: Bei der Thermolyse von $^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ in Et_2O bei 180°C entsteht kein $\text{H}_2\text{C=CH}_2$ bzw. $^t\text{Bu}_2\text{SiOEt-NHSi}^t\text{Bu}_3$. Ein Et_2O -Addukt an $^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ existiert offenbar nicht.

Versuch 67: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit THF

0.1 ml (1.23 mmol) THF werden zu einer Lösung von 0.037 g (0.103 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in 0.5 ml C_6H_6 gespritzt. Nach wenigen Minuten zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
100.4(m); 105.3; 131.1; 349.9(m)	4:18:27:4	$t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF	100	Vers. 47

Ergebnis: Das Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ setzt sich bei RT in C_6H_6 mit THF zu dem Addukt $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ um.



Versuch 68: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit NET_3 . - Versuch der Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NET}_3$

Zu einer Lösung von 0.045 g (0.126 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in 0.4 ml C_6D_6 gibt man bei RT 0.5 ml (3.6 mmol) NET_3 . Nach ca. 10 min zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab und nimmt den Rückstand in C_6D_6 auf. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
99.7; 118.2	18 : 27	$t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$	100	Vers.65

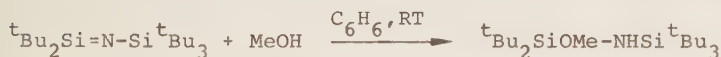
Ergebnis: Gibt man zu einer Lösung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in C_6D_6 bei RT NET_3 , so verbleibt nach Abkondensieren von allem Flüchtigen bei RT/ÖV donorfreies Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$.

Versuch 69: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit MeOH

Zu einer Lösung von 0.039 g (0.110 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in 0.5 ml C_6H_6 gibt man bei RT 0.1 ml (2.48 mmol) MeOH. Nach einigen Minuten zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab, nimmt in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
103.1; 111.9; 310.1	18:27:3	$t\text{Bu}_2\text{SiOMe}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	100	Lit. 15

Ergebnis: Das Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ reagiert mit MeOH bei RT unter Insertion in die OH-Bindung zu $t\text{Bu}_2\text{SiOMe}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$.

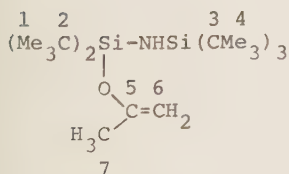


Versuch 70: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit Aceton

Zu einer Lösung von 0.077 g (0.185 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in 2 ml C_6H_6 gibt man bei RT 0.1 ml (1.36 mmol) Aceton. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bei RT/ÖV erhält man als farblosen, festen Rückstand das analysenreine Enprodukt.

Charakterisierung von

2.2-Di-tert.-butyl-1-tri-tert.-butylsilyl-4-methylen-1-aza-3-oxa-2-silapentan



M_r : 413.84 ($\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{NOSi}_2$)
 farbloser Festkörper
 Smp.: 159°C

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung	Flächenverh.
C_6D_6	108.9; 111.6; 159.7 (br)/160.7 (br); 370.7 (m); 395.3 (br)	18:27:3:1:1
CCl_4	101.3; 104.2; 164.3 (br)/165.0 (br); 363.5 (m); 376.7 (br)	18:27:3:1:1

Zuordnung:	$\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}; \text{}^t\text{Bu}_3\text{Si}; \quad \text{CH}_3 \quad ; =\text{CH} \quad ; =\text{CH}$	

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Versch.: 23.4; 23.5; 23.6; 29.8; 31.2; 93.2; 155.6

Zuordnung : q, C-7; s, C-2; s, C-3; q, C-1; q, C-4; t, C-6; s, C-5

$^{29}\text{Si-NMR}$ (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: -6.76; 7.53

Zuordnung : $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}; \text{}^t\text{Bu}_3\text{Si}$

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1620, 1660 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 3310 ($\nu_{\text{N-H}}$)

<u>Analysen:</u>	% C	% H	% N
ber.:	67.75	12.42	3.39
gef.:	67.05	12.46	3.40

Massenspektrum (70 eV):

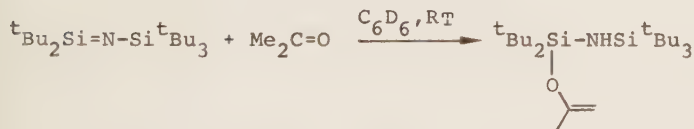
m/z	rel.Int. (%)	mögl. Zuordnung
356	100	$(\text{M}-\text{}^t\text{Bu})^+$
298	1	$(\text{M}-\text{}^t\text{Bu}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})^+$
258	2	$(\text{}^t\text{Bu}_2\text{SiOC}_3\text{H}_5-\text{NHSi}^t\text{BuMe})^+$
242	2	$(\text{}^t\text{Bu}_2\text{SiNSi}^t\text{BuH})^+$
216	2	$(\text{}^t\text{Bu}_2\text{SiOC}_3\text{H}_5\text{NHSiMe}_2)^+$
202	2	$(\text{}^t\text{Bu}_2\text{SiOC}_3\text{H}_5\text{NHSiMeH})^+$
160	2	$(\text{}^t\text{BuMeSiOC}_3\text{H}_5\text{NHSiMeH})^+$

m/z	rel.Int. (%)	mögl.Zuordnung
132	7	$(\text{Me}_2\text{HSiNHSiMe}_2)^+$
130	3	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
118	4	$(\text{Me}_2\text{SiOC}_3\text{H}_5\text{NHSiMeH})^+$
73	7	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
57	25	$(\text{tBu})^+$

Metastabiler peak:

m* gef.	m* ber	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
249.8	249.45	356-58 → 298	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

Ergebnis: Bei der Umsetzung des Silanimins $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit Aceton erhält man quantitativ das En-Reaktionsprodukt.

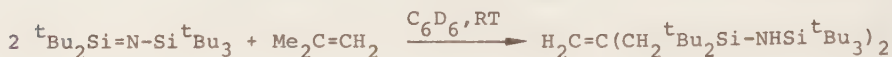


Versuch 71: Umsetzung von $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit Isobuten im Verhältnis 1:2

Eine Lösung von 0.106 g (0.298 mmol) $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in 0.5 ml C_6D_6 und 0.596 mmol Isobuten beläßt man eine halbe Stunde bei RT. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt quantitativen Umsatz und die Bildung des Di-Enproduktes $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$. Nach dem Öffnen des Rohres zieht man alles Flüchtige bei RT/ÖV ab, nimmt in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-An- teil	Charakt.
111.4; 116.7; 205.9 (br); 462.4 (br)	54:36:4:2	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$	100	Vers.72

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit 2 Äquivalenten Isobuten in C_6D_6 bei RT erhält man quantitativ das Di-Enprodukt $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$.



Versuch 72: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit Isobuten als Lösungsmittel

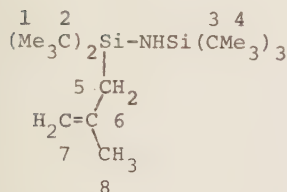
0.123 g (0.346 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und 0.5 ml (5.33 mmol) Isobuten (bei -196°C einkondensiert) werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr bei RT zur Reaktion gebracht. Der kurz nach dem Auftauen (Smp. von Isobuten: -147°C) entstehende Niederschlag von in Isobuten schlecht löslichem Di-Enprodukt $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$ zeigt die hohe Umsetzungsgeschwindigkeit. Nach dem Öffnen des Rohres und Abziehen aller bei RT/ÖV flüchtigen Bestandteile nimmt man in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
109.2	-	"Mono-En"	14	s.u.
111.6; 117.0	3 : 2	"Di-En"	86	s.u.

Das Reaktionsgemisch wird durch HPLC (Säule : ODS; mobile Phase $\text{MeOH}/^t\text{BuOMe} = 20:80$, $k = 2.00$ bzw. 10.7) getrennt. Man erhält 2 Fraktionen, wobei die zuerst eluierte erwartungsgemäß das Mono-, die zweite das Di-Enprodukt enthält.

Charakterisierung von

2.2-Di-tert.-butyl-4-methylen-
1-tri-tert.-butylsilyl-1-aza-
2-silapentan



M_r : 411.87 ($\text{C}_{24}\text{H}_{53}\text{NSi}_2$)
farbloser Festkörper
Smp.: 163°C

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chemische Verschiebung
C_6D_6	108.2; 108.9; 164.5 (m); 192.7 (br)/193.6 (br); 430.0 (m); 441.5 (m)
CDCl_3	103.1; 99.4; 166.3 (m); 178.8 (br)/179.7 (br); 420.5 (m)
Zuordnung:	tBu_3Si ; tBu_2Si ; CH_3 ; SiCH_2 ; HC= ; HC=

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem. Versch.: 23.4; 23.8; 26.1; 26.6; 30.4; 31.3; 111.9; 143.7
Zuordnung : C-2; C-3; C-8; C-5; C-1; C-4; C-7; C-6

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1635 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 3315 ($\nu_{\text{N-H}}$)

Analysen:	% C	% H	% N
ber.:	69.99	12.97	3.40
gef.:	69.72	13.01	-

Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int.(%)	mögl. Zuordnung
354	100	$(\text{M}-\text{tBu})^+$
312	3	$(\text{M}-\text{tBu}-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
298	27	$(\text{M}-\text{tBu}-\text{C}_4\text{H}_8)^+$
256	8	$(\text{M}-\text{tBu}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{C}_3\text{H}_6)^+$

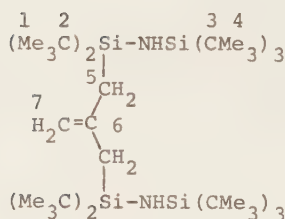
m/z	rel.Int. %	mögl. Zuordnung
242	3	$(M-{}^t\text{Bu}-2 \times \text{C}_4\text{H}_8)^+$
186	5	$({}^t\text{Bu}_2\text{SiNSiH}_2)^+$
174	7	$({}^t\text{BuMe}_2\text{SiNHSiMeH})^+$
172	8	$(M-{}^t\text{Bu}-\text{C}_4\text{H}_8-3 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$
158	6	$({}^t\text{BuMeSiNSiMeH})^+$
156	9	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{MeSiNSiMeH})^+$
146	15	$({}^t\text{BuMeHSiNHSiH}_2)^+$
142	8	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{MeSiNSiH}_2)^+$
132	21	$(\text{Me}_3\text{SiNHSiMeH})^+$
130	24	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
116	10	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMeH})^+$
100	15	$(\text{Me}_2\text{Si}_2\text{N})^+$
73	23	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
57	36	$({}^t\text{Bu})^+$

Metastabile peaks:

m* gef	m* ber	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
251.0	250.86	354-56 → 298	C_4H_8
220.0	219.92	298-42 → 256	C_3H_6

Charakterisierung von

2.2.6.6-Tetra-tert.-butyl-4-methylen-
1.7-bis(tri-tert.-butylsilyl)-1.7-
diaz-2.6-disilaheptan



M_r : 767.63 ($\text{C}_{44}\text{H}_{98}\text{N}_2\text{Si}_4$)
 farbloser Festkörper, mäßig bzw.
 schlecht löslich in C_6D_6 bzw. Pentan
 Smp.: 224°C

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung	Flächenverhältnisse
C_6D_6	111.1; 117.7; 207.1(br); 463.4(br)	54 : 36 : 4 : 2
CDCl_3	101.1 ; 183.2(br); 442.2(br)	90 : 4 : 2

Zuordnung: $^t\text{Bu}_3\text{Si}$; $^t\text{Bu}_2\text{Si}$; SiCH_2 ; $\text{H}_2\text{C=}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Versch.: 23.7; 23.9; 27.7; 30.9; 31.4; 111.9; 144.7

Zuordnung : C-2; C-3; C-5; C-1; C-4; C-7; C-6

$^{29}\text{Si-NMR}$ (17.75 MHz, ppm, CDCl_3):

chemische Verschiebung: 4.41; 6.52

Zuordnung : $^t\text{Bu}_2\text{Si}$; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1622 ($\nu_{\text{C=C}}$); 3310 ($\nu_{\text{N-H}}$)

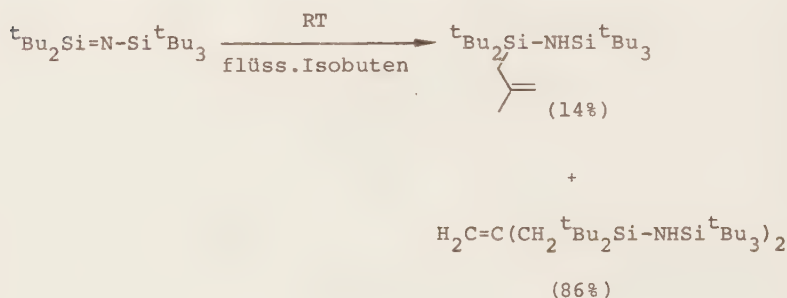
<u>Analysen:</u>	% C	% H	% N
ber.:	68.85	12.87	3.65
gef.:	67.99	12.56	3.81

Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int (%)	mögl.Zuordnung
709	0.6	$(\text{M}-^t\text{Bu})^+$
356	100	$(^t\text{Bu}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3)^+$
314	6	$(^t\text{BuMeSiNHSi}^t\text{Bu}_3)^+$
272	13	$(\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3)^+$
230	3	$(\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_2\text{Me})^+$
188	7	$(\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{BuMe}_2)^+$
146	19	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_3)^+$

m/z	rel.Int (%)	mögl.Zuordnung
132	12	(Me ₂ HSiNHSiMe ₂ H) ⁺
130	13	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
73	23	(Me ₃ Si) ⁺
57	19	(^t Bu) ⁺

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit Isobuten als Lösungsmittel erhält man 14% Mono-En- sowie 86% Di-Enprodukt.



Versuch 73: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ -
x THF mit 1.3-Butadien in C_6D_6 -

0.043 g (0.120 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (A) bzw. 0.051 g (0.120 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ (B), 1.2 mmol Butadien und 1 ml C_6D_6 werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 15 h auf 100°C erhitzt. Die ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösungen (89.55 MHz, Hz, C_6D_6 ; mehrere kleine Signale sind nicht aufgeführt):

chem. Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil (A/B)	Charakt.
120,1	100	CH ₃ -C=O	100	CH ₃ -C=O
169,9	100	C=O	100	C=O
125,2	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
133,3	100	C=C	100	C=C
134,4	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
135,1	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
135,2	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
135,3	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
135,4	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
135,5	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
135,6	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
135,7	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
135,8	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
135,9	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
136,0	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
136,1	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
136,2	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
136,3	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
136,4	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
136,5	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
136,6	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
136,7	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
136,8	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
136,9	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
137,0	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
137,1	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
137,2	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
137,3	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
137,4	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
137,5	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
137,6	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
137,7	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
137,8	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
137,9	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
138,0	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
138,1	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
138,2	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
138,3	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
138,4	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
138,5	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
138,6	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
138,7	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
138,8	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
138,9	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
139,0	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
139,1	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
139,2	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
139,3	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
139,4	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
139,5	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
139,6	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
139,7	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
139,8	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
139,9	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
140,0	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
140,1	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
140,2	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
140,3	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
140,4	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
140,5	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
140,6	100	CH ₂ =C	100	CH ₂ =C
140,7	100			

80.4; 99.9; 109.9	1 : 2 : 2	<u>a</u>	78/75	s.u.
84.8; 101.1; 109.2	1 : 2 : 2	<u>b</u>	22/25	s.u.

Da die Produkte aus beiden Ansätzen identisch sind und auch in gleichen Mengen entstehen, ist die Annahme gerechtfertigt, daß die Reaktion im Versuch (B) ebenfalls über freies Silanim verläuft.

Vor der weiteren Bearbeitung der Ansätze (A) und (B) wird nach Öffnen der NMR-Rohre durch Hydrolyse entstandenes, schwerlösliches Siloxan $O(^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$ abzentrifugiert.

Beim Versuch, die beiden Produkte durch HPLC (C-8-Säule, mobile Phase MeOH/THF = 75:25, flow = 20 ml/min) voneinander zu trennen, erhält man 2 Fraktionen, wobei die zuerst eluierte aus einem Gemisch von 61% a und 39% b, die zweite aus einem Gemisch von 84% a und 16% b besteht. Die Tatsache, daß beide Komponenten fast identische Retentionszeiten (HPLC) sowie chemische Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum aufweisen deutet möglicherweise auf Konfigurationsisomere.

Massenspektrum (70 eV):

Das Signal mit der höchsten Masse findet man bei m/z 406 (zugleich das intensivste für $m/z > 200$), was - als $(\text{M}^+ - ^t\text{Bu})$ interpretiert - die Verbindung $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times 2$ (1.3-Butadien) wahrscheinlich macht. In Übereinstimmung mit dem oben Gesagten sollten für Konfigurationsisomere keine Unterschiede im Massenspektrum erkennbar sein.

Eine Struktur, die mit den vorhandenen Informationen übereinstimmt, konnte bislang nicht ermittelt werden.

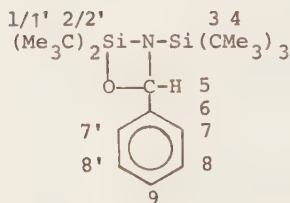
Versuch 74: Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $\text{PhHC}=\text{O}$

Zu einer Lösung von 0.417 g (1.17 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in 10 ml Pentan tropft man unter Rühren bei -125°C 120 μl (1.19 mmol) $\text{PhHC}=\text{O}$ in 5 ml Pentan. Die zu Beginn des Umsatzes entstehende tiefblaue Reaktionslösung entfärbt sich nach Beendigung des Zutropfens nach ca. einer halben Minute. Nach Entfernung des Kühlbades läßt man auf Raumtemperatur kommen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt quantitativen Umsatz. Man engt die Reaktionslösung auf ca. 5 ml ein und kristallisiert bei -78°C

0.373 g (0.807 mmol; 69% d.Th.) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O}$.

Charakterisierung von

2.2-Di-tert.-butyl-4-phenyl-1-tri-tert.-butylsilyl-1-aza-3-oxa-2-silacyclobutan



M_r : 461.88 ($\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{NOSi}_2$)
 farbloser Festkörper
 Smp.: 104°C (Zers.)

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung	Flächenverh.
C_6D_6	98.7; 121.6/126.5; 591.6; 637.3(m); 695.8(m)	27:9:9:1:3:2
CDCl_3	95.3; 115.0/122.9; 580.9; 652.4(m); 688.6(m)	27:9:9:1:3:2

Zuordnung: $t\text{Bu}_3\text{Si}$; $t\text{Bu}_2\text{Si}$; CH; m/p-H; O-H		

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Versch.: 23.9; 26.1/28.4; 29.1/30.8; 31.8; 95.0; 127.7; 129.1
 Zuordnung : C-3; C-2/2' ; C-1/1' ; C-4; C-5; C-9; C-8/8'
 chem.Versch.: 129.8; 145.3
 Zuordnung : C-7/7'; C-6

^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 26.2; 2.40
 Zuordnung : $t\text{Bu}_2\text{Si}$; $t\text{Bu}_3\text{Si}$

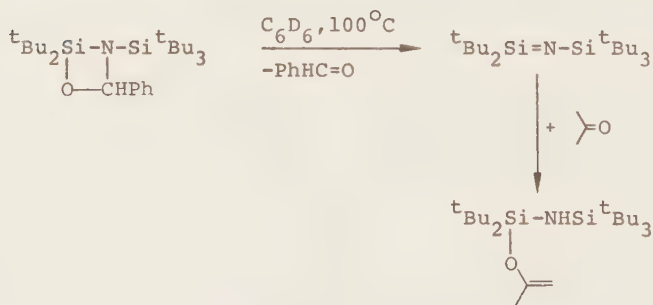
Versuch 75: Thermolyse von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O}$ in C_6D_6 bei 100°C in Gegenwart von Aceton

0.055 g (0.120 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O}$, 0.1 ml (1.36 mmol) Aceton und 1 ml C_6D_6 werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 50 min auf 100°C erhitzt (laut ^1H -NMR-Spektrum quantitativer Umsatz). Nach dem Öffnen des Rohres zieht man alles Flüchtige bei RT/ÖV ab*, nimmt den farblosen Rückstand in C_6D_6 auf und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
108.7; 111.4; 159.9(br)/160.7(br) 370.4(m); 395.1(m)	18:27:3:1:1	$t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$ 	100	Vers.70

* Der entstandene Benzaldehyd ist bei RT/ÖV flüchtig

Ergebnis: Bei der Thermolyse von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O}$ in C_6D_6 bei 100°C in Gegenwart von Aceton bildet sich neben $\text{PhHC}=\text{O}$ quantitativ das En-Reaktionsprodukt $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$.

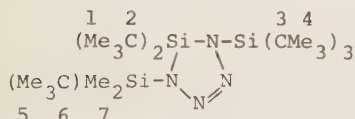


Versuch 76: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$

Zu einer Lösung von 0.343 g (0.964 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in 10 ml Pentan gibt man bei RT unter Rühren 0.152 g (0.964 mmol) $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ (laut ^1H -NMR-Spektrum quantitativer Umsatz). Nach 5 min engt man die Reaktionslösung auf ca. 5 ml ein und kristallisiert bei -78°C 0.310 g (0.604 mmol; 63% d.Th.) farbloses Silatetrazolin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$.

Charakterisierung von

5.5-Di-tert.-butyl-1-(tert.-butyl-dimethylsilyl)-4-tri-tert.-butylsilyl-1.2.3.4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten



M_r .: 513.05 ($\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Si}_3$)
 farbloser Festkörper
 Smp.: 110°C

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung				Flächenverhältnisse
C_6D_6	34.0;	99.9;	100.6;	117.0	2 : 3 : 6 : 9
CDCl_3	29.8;	87.7;	95.5;	107.2	2 : 3 : 6 : 9

Zuordnung: Me_2Si ; $t\text{BuSi}$; $t\text{Bu}_2\text{Si}$; $t\text{Bu}_3\text{Si}$

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Versch.: -0.97; 20.7; 23.7; 25.0; 28.5; 30.2; 31.8

Zuordnung : C-7; C-6; C-2; C-3; C-5; C-1; C-4

^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 11.7; 11.8; 15.2

Zuordnung : $t\text{Bu}_2\text{Si}$; $t\text{BuMe}_2\text{Si}$; $t\text{Bu}_3\text{Si}$

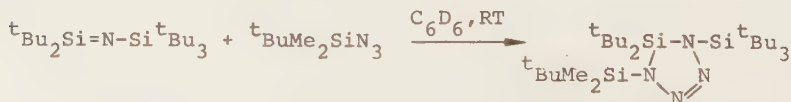
IR-Spektrum (cm⁻¹): ($\nu_{N=N}$) inaktiv

<u>Analysen:</u>	% C	% H	% N
ber.:	60.87	11.79	10.92
gef.:	61.05	11.67	10.95

Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int (%)	mögl. Zuordnung
512	3	(M) ⁺
455	7	(M- ^t Bu) ⁺
454	5	(M- ^t BuH) ⁺
371	1	(M- ^t Bu-2 x C ₃ H ₆) ⁺
329	1	(M- ^t Bu-3 x C ₃ H ₆) ⁺
313	17	(^t Bu ₂ SiNSi ^t Bu ₂ Me) ⁺
298	100	(^t Bu ₂ SiNSi ^t Bu ₂) ⁺
256	5	(^t Bu ₂ SiNSi ^t BuMe) ⁺
214	15	(^t Bu ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
184	5	(^t Bu ₂ SiN ₃) ⁺
172	17	(^t BuMeSiNSiMe ₂) ⁺
142	12	(^t BuMeSiN ₃) ⁺
130	59	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
100	84	(Me ₂ SiN ₃) ⁺
73	81	(Me ₃ Si) ⁺
57	53	(^t Bu) ⁺

Ergebnis: Bei der Umsetzung des Silanimins ^tBu₂Si=N-Si^tBu₃ mit ^tBuMe₂SiN₃ bildet sich quantitativ das (2+3)-Cycloaddukt ^tBu₂Si=N-Si^tBu₃ x ^tBuMe₂SiN₃.



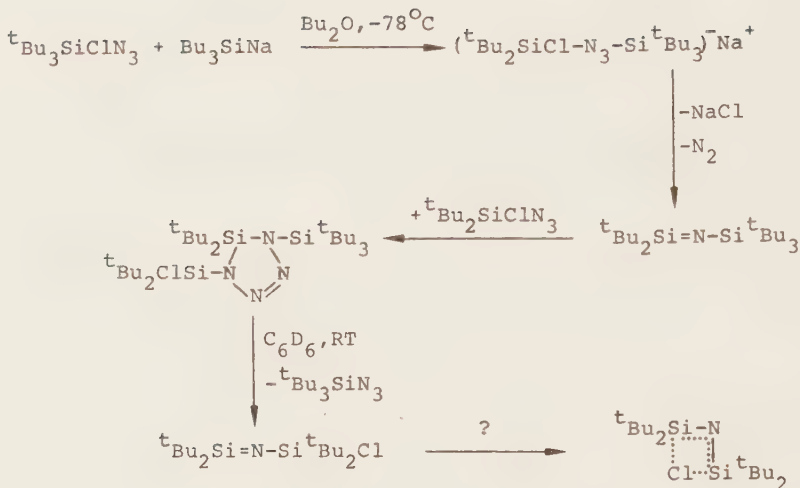
Versuch 77: Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit ${}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$

Bei der Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ mit ${}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ im Überschuß in Bu_2O bei -78°C isoliert man nach Abziehen alles Flüchtigen bei RT/ÖV durch Umkristallisieren aus Et_2O bei -78°C eine Verbindung mit Signalen im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (89.55 MHz, C_6D_6) bei 111.6 und 114.8 Hz im Verhältnis 2:5.

Laut Massenspektrum besitzt sie die Masse 574, was dem (2+3)-Cycloaddukt von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ an ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ entspräche. Da man auf Grund des geringen Dampfdrucks die Probe bei RT auf 100°C erwärmen muß, findet man neben dem Signal für M^+ (m/z 574; 1 Cl) auch die Signale für durch (2+3)-Cycloreversion gebildetes Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ (m/z 298 (M^+-Cl); m/z 276 ($\text{M}^+-{}^t\text{Bu}$), 1 Cl; m/z 234 ($\text{M}^+-{}^t\text{Bu}-\text{C}_3\text{H}_6$), 1 Cl; m/z 192 ($\text{M}^+-{}^t\text{Bu}-2 \times \text{C}_3\text{H}_6$), 1 Cl; m/z 150 ($\text{M}^+-{}^t\text{Bu}-3 \times \text{C}_3\text{H}_6$), 1 Cl) sowie ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ (Identifizierung des Azids durch Vergleich mit dem Massenspektrum einer authentischen Probe).

Beläßt man eine Lösung des oben beschriebenen (2+3)-Cycloadduktes in C_6D_6 sechs Tage bei RT, so sind im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die ursprünglichen Signale verschwunden und man findet zwei neue bei 93.6 und 107.5 Hz im Verhältnis 3:4. Ersteres ist der Verbindung ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ (Charakt. Lit.), letzteres dem Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ zuzuordnen, das möglicherweise in Lösung eine cyclische Struktur besitzt, was die chemische Äquivalenz der ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen erklären würde (s.u.).

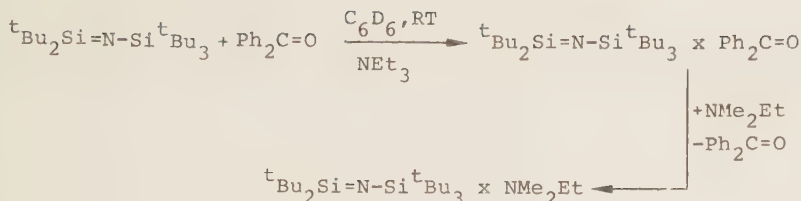
Ergebnis: Bei der Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ mit ${}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ im Überschuß in Bu_2O bei -78°C erhält man das Silatetrazolin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$, das in C_6D_6 nach sechs Tagen quantitativ wohl in das Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ sowie ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ zerfällt.



Versuch 78: Vergleichende Versuche zur Lewisbasizität der Donoren NEt_3 , $\text{Ph}_2\text{C=O}$ und NMe_2Et bezüglich der Lewisäure $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^-\text{}^t\text{Bu}_3$

Zu einer Lösung von 0.087 g (0.245 mmol) $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^-\text{}^t\text{Bu}_3$ in 0.5 ml C_6D_6 gibt man 0.058 g (0.318 mmol) $\text{Ph}_2\text{C=O}$ in 0.5 ml (3.6 mmol) NEt_3 . Die sofortige tiefrote Färbung der Reaktionslösung zeigt die Bildung von $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^-\text{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C=O}$. Als weiteren Donor spritzt man zu dieser Probe 0.2 ml (1.86 mmol) NMe_2Et . Die Entfärbung der Lösung beweist den Austausch von $\text{Ph}_2\text{C=O}$ durch NMe_2Et . Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile bei RT/ÖV verbleibt ein dunkelroter Rückstand der in C_6D_6 aufgenommen wird (tiefrote Lösung). Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die Probe frei von NMe_2Et und man beobachtet die Signale für $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^-\text{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C=O}$.

Ergebnis: Gibt man zu einer Lösung von $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^-\text{}^t\text{Bu}_3$ in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{NEt}_3$ (1:1) $\text{Ph}_2\text{C=O}$, so entsteht $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^-\text{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C=O}$. Nach Zugabe von NMe_2Et entfärbt sich die vorher tiefrote Lösung unter Bildung von $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^-\text{}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$. Beim Abkondensieren aller flüchtigen Anteile bei RT/ÖV verbleibt jedoch $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^-\text{}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C=O}$.



Versuch 79: Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times 2 \text{ THF}$ mit N_2O in Gegenwart von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCl}$

Auf 1.33 g (3.63 mmol) ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times 2 \text{ THF}$ und 0.853 g (3.63 mmol) ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCl}$, gelöst in 25 ml Pentan, kondensiert man bei -198°C 8.00 mmol N_2O . Nach dem man eine Stunde bei -110°C gerührt hat, läßt man über Nacht im Kühlbad auf RT kommen (Niederschlag). Man zieht alles Flüchtige bei RT/ÖV ab, löst den Rückstand in THF und mißt ein ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, THF):

chem.Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
92.8	${}^t\text{Bu}_3\text{SiONa}$	100	s.u.
106.2	${}^t\text{Bu}_3\text{SiCl}$	100	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

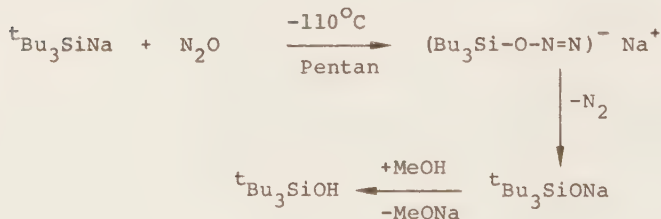
Nach Abziehen des Lösungsmittels bei RT/ÖV sublimiert man bei $100^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCl}$ in eine gekühlte Vorlage. Laut ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren enthält das Sublimat nur ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCl}$, während der Rückstand frei davon ist. Letzterer wird mit einem Überschuß MeOH versetzt und nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile bei RT/ÖV erhält man reines ${}^t\text{Bu}_3\text{SiOH}^{77)}$, das im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum folgende Signale zeigt (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung	Charakterisierung
THF	96.0	s.u. und Lit. 77
C_6H_6	101.3	

Zur weiteren Charakterisierung mißt man von dieser Probe ein Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel. Int (%)	mögl. Zuordnung
159	19	(^t Bu ₂ SiOH) ⁺
117	27	(^t BuMeSiOH) ⁺
75	100	(Me ₂ SiOH) ⁺
57	7	(^t Bu) ⁺

Ergebnis: Bei der Umsetzung von ^tBu₃SiNa x 2 THF in Pentan mit N₂O in Gegenwart von ^tBu₃SiCl bildet sich neben N₂ quantitativ ^tBu₃SiO₂Na. Eine Reaktion mit ^tBu₃SiCl wird nicht beobachtet.



Versuch 80: Thermolyse von Me₂SiBr-CLi(SiMe₃)₂ in Et₂O in Gegenwart von PhHC=O

Zu einer Lösung von 1.97 g (5.24 mmol) Me₂SiBr-CBr(SiMe₃)₂ in 45 ml Et₂O tropft man unter Rühren bei -100°C 2.76 ml (5.24 mmol) PhLi-Lösung, verdünnt mit 5 ml Et₂O. Man beläßt noch eine Stunde bei dieser Temperatur und tropft anschließend 2 ml (22.9 mmol) PhHC=O, verdünnt mit 5 ml Et₂O, zu. Die Reaktionslösung wird im Kühlbad über Nacht auf RT gebracht. Eine entnommene Probe zeigt im ¹H-NMR-Spektrum im wesentlichen folgende Signale (89.55 MHz, Hz, Et₂O):

chem. Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
-3.16; 18.3	1:1	PhHC=C(SiMe ₃) ₂	77	s.u.
25.2 ; 34.4; 38.1; 56.4; 76.4	3:3:1:1:1	s.u.	23	s.u.

Nach Abkondensieren aller bei RT/ÖV flüchtigen Anteile nimmt man den Rückstand in Pentan auf und frittet vom Unlöslichen ab. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Pentan bei -78°C gewinnt man ein Verbindungsgemisch, dessen benzolische Lösung im ^1H -NMR-Spektrum folgende Signale zeigt (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-An- teil	Charakt.
5.90;20.8	1:1	$\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	15	s.u.
24.2;35.2;38.4;61.8;76.0	3:3:1:1:1	s.u.	75	s.u.
24.2;43.3	3:1	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	10	Lit.5

Durch Zugabe von MeOH zu dieser Probe wird $\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in bei RT/ÖV flüchtiges Styrol und Me_2SiOMe verwandelt. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile mißt man vom Rückstand ein ^{13}C -NMR- sowie ein Massenspektrum.

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chemische Verschiebung	Zuordnung
8.16(Me_3Si); 9.36(Me_2Si)	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)_2$
2.67(Me_3Si); 5.44(Me_2Si); 5.74(Me_3Si);	2 x $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ x
8.01(Me_2Si); 9.16(Si_3CX); 10.6(Me_2Si);	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ x 2 Br
33.1(Si_3CBr);	

Massenspektrum (70 eV, 80°C):

m/z	rel. Int (%)	mögl. Zuordnung*	Br-Ruster
651	4	$(\text{M}-\text{Me})^+$	2 Br
570	2	$(\text{M}-\text{Me}-\text{Br})^+$	1 Br
427	52	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}_2\text{SiOMe}_2\text{SiBr})^+$	1 Br
369	18	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}_2\text{SiOBr})^+$	1 Br
295	17	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2\text{Br})^+$	1 Br
275	38	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2\text{MeSiO})^+$	-
217	12	$(\text{Me}_2\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	-

m/z	rel. Int (%)	mögl. Zuordnung*	Br-Ruster
216	5	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	-
201	30	$(\text{MeSiC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	-
73	100	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	-

* $\text{M} = 2 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O} \times 2 \text{ Br (m/z 666)}$

Die Mutterlaugen der drei Kristallisate (s.o.) werden vereinigt und alles Flüchtige bei RT/ÖV abgezogen. Bei 70°C/ÖV destilliert man eine farblose Flüssigkeit. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Hauptkomponente folgende Signale (89.55 MHz, Hz, CDCl_3):

chem. Verschiebung	Flächenverhältnisse	Zuordnung
0.54; 22.3; 651.0; 700.5	9 : 9 : 5 : 1	$\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Ein vom Destillat gemessenes Massenspektrum (70 eV) bestätigt die vorgeschlagene Verbindung.

m/z	rel. Int (%)	mögl. Zuordnung
248	17	$(\text{M})^+$
233	19	$(\text{M}-\text{Me})^+$
175	15	$(\text{M}-\text{Me}_3\text{Si})^+$
174	5	$(\text{PhCCSiMe}_3)^+$
159	42	$(\text{PhCCSiMe}_2)^+$
145	19	$(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_2)^+$
135	35	$(\text{Me}_2\text{SiPh})^+$
73	100	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$

Umsetzung von $\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit MeOH

Eine Probe des Destillats wird in C_6D_6 gelöst und mit einem Überschuß MeOH versetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt nach 5 Tagen Reaktionszeit bei RT quantitativen Umsatz. Neben einer neuen Verbindung mit nur mehr einem Signal für die Me_3Si -Gruppe ist Styrol (Identifizierung durch Vergleich mit einer authentischen Probe) entstanden. Nachdem überschüssiges MeOH gemäß

$\text{MeOH} + \text{Na} \longrightarrow \text{MeONa} + 1/2 \text{H}_2$ umgesetzt wurde, kondensiert man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab und mißt davon ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6)^{*}:

chemische Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	Charakt.
4.44; 290.1	3 : 1	Me_3SiOme	**

* Die Signale für die Folgeprodukte von $\text{PhHC}=\text{CH}_2$ sind nicht berücksichtigt.

** Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Ergebnis: Bei der Thermolyse von $\text{Me}_2\text{SiBr}\cdot\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O in Gegenwart von $\text{PhHC}=\text{O}$ erhält man im wesentlichen ein Gemisch aus $\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und einer weiteren Verbindung der Zusammensetzung $2 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O} \times 2 \text{Br}$, deren Konstitution bislang nicht ermittelt werden konnte.

Versuch 81: Thermolyse des Silaoxetans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -
 $\times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in C_6H_6 -

Eine Lösung von 0.021 g (0.053 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in 0.5 ml Benzol wird im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 14 Tage auf 90°C erhitzt. Nach dieser Zeit sind 59% des eingesetzten Silaoxetans thermolysiert. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man noch weitere 4 Tage bei 150°C . Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6H_6):

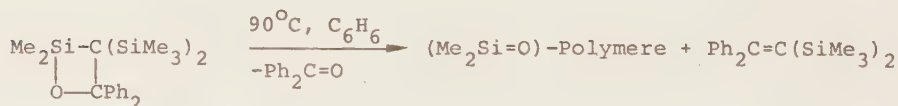
chem.Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
5.12	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	100	Lit. 5
25.2; 25.9; 26.4	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Polymere	98	s.u.
18.1	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$; $n = 3$ u. 4	2	s.u.

Nach dem Öffnen des NMR-Rohres zieht man bei 10°C/ÖV C₆H₆ und unterwirft den Rückstand einer massenspektrometrischen Untersuchung (70 eV):

m/z	Fragment	mögliche Zuordnung für M ⁺
105	(M-Ph) ⁺	Ph ₂ C=O*
182	(M) ⁺	
207; 281	(M-Me) ⁺	(Me ₂ Si=O) _n ; n = 3/4
221; 295; 369	(M-Me) ⁺	Me ₃ Si+O-SiMe ₂ } _n Me; n = 2-4
253	(M-Me) ⁺	Me(Me ₂ Si-O) ₂ COPh
291; 365; 439	(M-Me) ⁺	Me(Me ₂ Si-O) _n Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ -H; n = 1-3
324	(M) ⁺	Ph ₂ C=C(SiMe ₃) ₂
349	(M-Me) ⁺	Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂ x 2 Me ₂ Si=O
435; 509;	(M-Me) ⁺	O(Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂) ₂ x n Me ₂ Si=O
583; 657		n = 0-5
731; 805		

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silaoxetans Me₂Si=C(SiMe₃)₂ x Ph₂C=O in C₆H₆ bilden sich neben Ph₂C=C(SiMe₃)₂ hauptsächlich (Me₂Si=O)-Einheiten enthaltende Polymere, sowie in geringen Mengen (Me₂Si=O)_{3/4}.



Versuch 82: Thermolyse des Silaoxetans Me₂Si=C(SiMe₃)₂ x Ph₂C=O ohne Lösungsmittel

0.048 g (0.120 mmol) Me₂Si=C(SiMe₃)₂ x Ph₂C=O werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 15 Stunden auf 150°C erhitzt. Das Thermolysat zeigt in Et₂O bzw. C₆H₆ folgende Signale (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
C_6H_6	4.63	$Ph_2C=C(SiMe_3)_2$	100	Lit. 5
	24.7	$(Me_2Si=O)$ -Polymere	100	s.u.

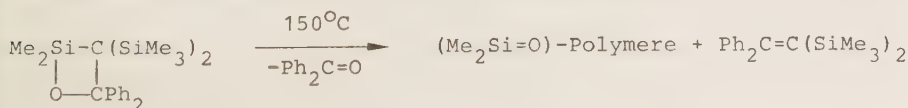
Et_2O	-8.78	$Ph_2C=C(SiMe_3)_2$	100	Lit. 5
	8.55	$(Me_2Si=O)$ -Polymere	100	s.u.

Die Et_2O -Probe wird bei $-30^\circ C/\bar{O}V$ von allem Flüchtigen befreit und der Rückstand massenspektrometrisch untersucht (70 eV; RT bis $170^\circ C$):

m/z	Fragment	mögliche Zuordnung für $(M)^+$
105	$(M-Ph)^+$	$Ph_2C=O^*$
182	$(M)^+$	
221, 295, 369	$(M-Me)^+$	$Me_3Si\{O-Me_2Si\}_nMe$; $n = 2, 3, 4$
291, 365, 439	$(M-Me)^+$	$Me\{Me_2Si-O\}_nMe_2Si-CH(SiMe_3)_2$; $n = 1-8$
513, 587, 661		
735, 809		
399, 473	$(M-Me)^+$	$Me\{Me_2Si-O\}_4Ph_2C-CH(SiMe_3)_2$
547, 621		
429	$(M-Me)^+$	$(Me_2Si=O)_6$
435, 731	$(M-Me)^+$	$O(Me_2Si-CH(SiMe_3)_2)_2 \times nMe_2Si=O$; $n = 0, 4$
457	$(M-Me)^+$	$Ph_2C=C(SiMe_3)_2 \times 2 Me_2Si=O$
471, 619	$(M-Me)^+$	$Me\{Me_2Si-O\}_nPh_2C-C(SiMe_3)_2-SiMe_3$; $n = 1, 3$
721	$(M-Me)^+$	$H\{Me_2Si-O\}_7Me_2Si-C(SiMe_3)_2-H$
795	$(M-Me)^+$	$H\{Me_2Si-O\}_8Me_2Si-C(SiMe_3)_2-H$

* Identifizierung durch Vergleich mit dem Massenspektrum einer authentischen Probe

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silaoxetans $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ $\times$ $Ph_2C=O$ ohne Lösungsmittel bei $150^\circ C$ entstehen neben $Ph_2C=C(SiMe_3)_2$ überwiegend kettenförmige $(-Me_2Si-O)$ -Einheiten enthaltende Polymere.



Versuch 83: Thermolyse des Silaoxetans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -
 $\times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Et_3SiH

Eine Lösung von 0.038 g (0.095 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in 1 ml Et_3SiH wird im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 30 Stunden auf 150°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, Et_3SiH):

chem.Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-8.59	$\text{Ph}_2\text{C}=(\text{SiMe}_3)_2$	100	Lit. 5
7.78	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Polymere	80	s.u.
12.2	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Oligomere	20	s.u.

Nach dem Öffnen des NMR-Rohres zieht man bei $-2^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ Et_3SiH ab und destilliert vom Rückstand bis $100^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie die dem Signal bei 12.2 Hz entsprechenden Verbindungen ab. Das Destillat sowie der Rückstand werden massenspektrometrisch untersucht.

Massenspektrum des Destillats (70 eV, RT):

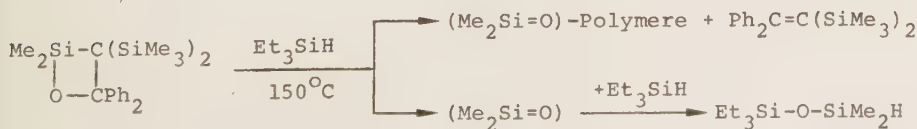
m/z	Fragment	mögliche Zuordnung für $(\text{M})^+$
161	$(\text{M}-\text{Et})^+$	$\text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{H}^+$ $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}^*$
105	$(\text{M}-\text{Ph})^+$	
182	$(\text{M})^+$	
207, 281, 355	$(\text{M}-\text{Me})^+$	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_{3/4/5}$
221, 295, 349, 423	$(\text{M}-\text{Me})^+$	$\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{O})_n\text{Me}; n = 2-5$
291, 365, 439, 513	$(\text{M}-\text{Me})^+$	$\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{O})_n\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{H}, n = 1-4$
324	$(\text{M}-\text{Me})^+$	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$
349, 423	$(\text{M}-\text{Me})^+$	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times n \text{ Me}_2\text{Si}=\text{O}; n = 2, 3$
435	$(\text{M}-\text{Me})^+$	$\text{O}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$

Massenspektrum des Destillationsrückstandes (70 eV, RT-160°C):

m/z	Fragment	mögliche Zuordnung für (M) ⁺
291,365,439, 513,587,661, 735,809,883	(M-Me) ⁺	Me(Me ₂ Si-O) _n Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ -H; n = 1-9
351,425,499, 573,647,721	(M-Me) ⁺	H(Me ₂ Si-O) _n Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ -H; n = 2-7
363,437,511, 585,659,733, 807,881	(M-Me) ⁺	Me(Me ₂ Si-O) _n Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ -SiMe ₃ ; n = 1-8
395,469,543, 617,691,765	(M-Me) ⁺	Me(Me ₂ Si-O) _n Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ -COPh; n = 1-6
399,473,769	(M-Me) ⁺	Me(Me ₂ Si-O) _n Ph ₂ C-C(SiMe ₃) ₂ -H
429	(M-Me) ⁺	(Me ₂ Si=O) ₆
457	(M-Me) ⁺	Ph ₂ C=C(SiMe ₃) ₂ x 2 Me ₂ Si=O
435,509,583, 657,731,805, 879,953	(M-Me) ⁺	O(Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂) ₂ x n Me ₂ Si=O; n = 0-7

* Identifizierung durch Vergleich mit dem Massenspektrum einer authentischen Probe.

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silaoxetans Me₂Si=C(SiMe₃)₂ x Ph₂C=O in Et₃SiH erhält man, neben einer Vielzahl polymerer Verbindungen, die (-Me₂Si-O)-Einheiten enthalten, in zumindest massenspektrometrisch nachweisbarer Menge das Insertionsprodukt von Me₂Si=O in Et₃SiH, nämlich Et₃Si-O-SiMe₂H.



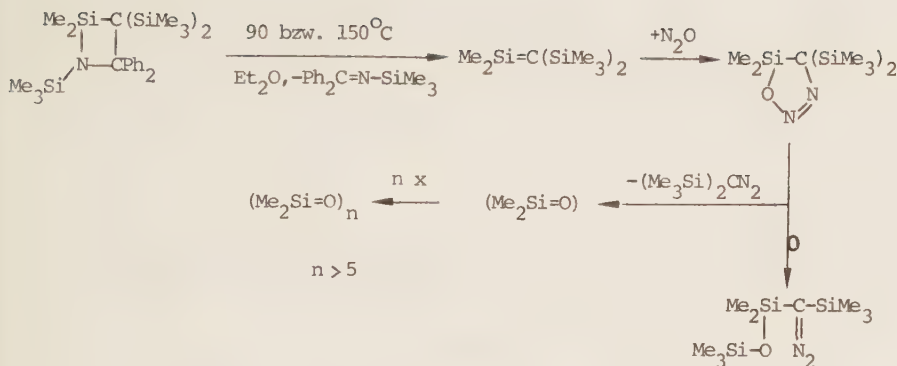
Versuch 84: Thermolyse des 1-Aza-2-silacyclobutans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Et_2O bei 90 bzw. 150°C sowie in Et_3SiH bei 150°C in Gegenwart von 3 Äquivalenten N_2O

Eine Lösung von 0.070 g (0.149 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in 1.5 ml Et_2O und 0.50 mmol N_2O werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 20 Stunden auf 90 bzw. 150°C erhitzt. Die gelben Reaktionslösungen der beiden Proben zeigen im ^1H -NMR-Spektrum folgende Signale (89.55 MHz, Hz, Et_2O):

T(°C)	chem.Verschieb.	Flächen- verh.	Zuordnung	%-An- teil	Charakt.
90	-2.92	-	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	100	Lit. 5
	9.03	-	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Polym.	68	s.u.+Lit. 5
	15.1	-	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	68	Lit. 5
	9.52;16.1;20.3	3:3:2	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_3)-\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)$	32	Lit. 5
150	-3.17	-	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	100	Lit. 5
	8.78	-	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Polym.	81	s.u.+Lit. 5
	15.1	-	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	81	Lit. 5
	9.52;16.1;20.3	3:3:2	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_3)-\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)$	19	Lit. 5

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung beider Ansätze zeigt sich, daß Oligomere $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_{3/4/5}$ praktisch nicht entstanden sind. Die Polymeren $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_n$ enthalten noch andere Gruppen.

Ergebnis: Bei der Thermolyse des 1-Aza-2-silacyclobutans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Et_2O bei 90 bzw. 150°C in Gegenwart von 3 Äquivalenten N_2O bilden sich $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_3)-\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)$ sowie Polymere von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$.



Anmerkung: Thermolysiert man das Azasilacyclobutan $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in Gegenwart von 3 Äquivalenten N_2O bei 150°C in Et_3SiH als Solvens, so läßt sich ^1H -NMR-spektroskopisch kein $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Abfangprodukt nachweisen, wie auch $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ unter diesen Bedingungen mit Et_3SiH keine Reaktion eingeht.

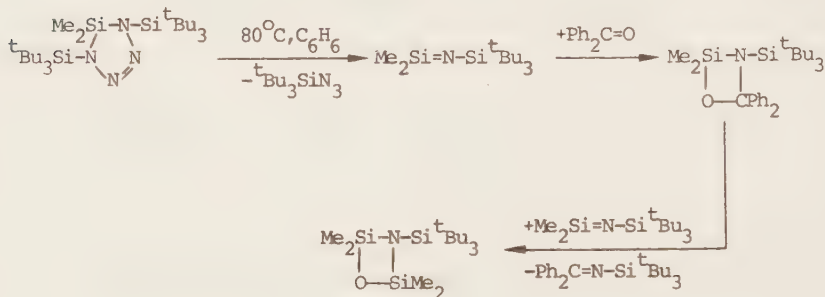
Versuch 85: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 bei 80°C in Gegenwart von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$

0.108 g (0.210 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und 0.388 g (2.13 mmol) $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ werden in 1.5 ml C_6H_6 gelöst und im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 26 Stunden bis zum vollständigen Umsatz auf 80°C erhitzt (nach 2.5 h sind 40% des eingesetzten Silatetrazolins thermolysiert). Das ^1H -NMR-Spektrum der gelben Reaktionslösung zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6H_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
46.4; 102.1	4 : 9	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$	100 (50+50)	Vers.95
95.2	-	$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	*
104.3	-	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$	50	Lit.15

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 bei 80°C in Gegenwart eines 10-fachen Überschusses $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ erhält man neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ausschließlich $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$.



Versuch 86: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_3SiH bei 110°C in Gegenwart von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$

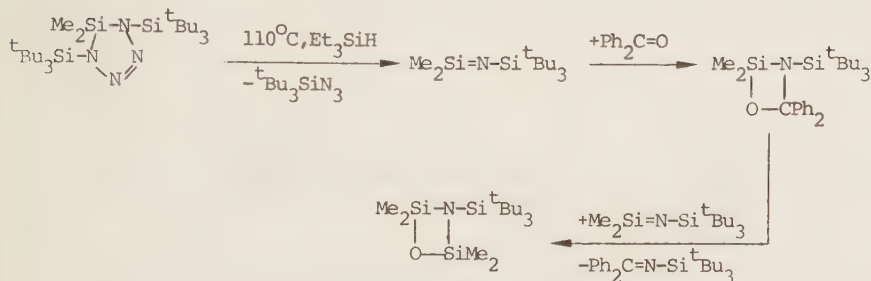
0.098 g (0.191 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und 0.44 g (0.241 mmol) $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ werden in 0.5 ml Et_3SiH bis zum vollständigen Umsatz 24 Stunden auf 110°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der intensivgelben Reaktionslösung zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, Et_3SiH):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
41.6; 103.8	4 : 9	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$	100	Vers.95
		x $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$	(50+50)	
95.3	-	$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	*
105.3	-	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$	50	Lit.15

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Ergebnis: Thermolysiert man das Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_3SiH bei 110°C in Gegenwart von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, so erhält man neben $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ausschließlich $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$. Die Bildung des Abfangproduktes von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ durch Et_3SiH ,

nämlich $\text{Me}_2\text{SiH-O-SiEt}_3$, wird nicht beobachtet (vgl. dazu Anm. von Versuch 95).



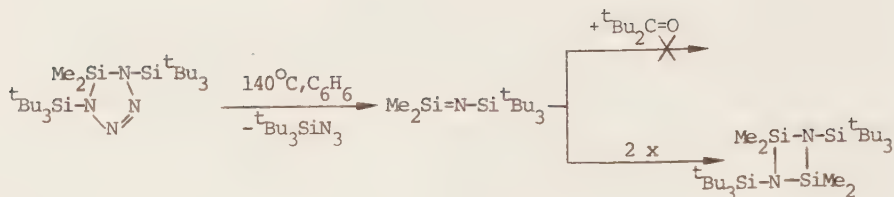
Versuch 87: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 bei 150°C in Gegenwart von $^t\text{Bu}_2\text{C}=\text{O}$

Eine Lösung von 0.102 g (0.199 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und 36.3 μl (0.21 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{C}=\text{O}$ in 1 ml C_6H_6 wird im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 3 Tage auf 140°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die vollständige Thermolyse des Eduktes (89.55 MHz, Hz, C_6H_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
70.4; 110.4	2 : 9	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$	100	Lit.15
94.8	-	$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	Lit.80
99.2	-	$^t\text{Bu}_2\text{C}=\text{O}$	100	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in C_6H_6 bei 140°C erhält man neben $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ quantitativ das Silanimindimere $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$. Eine Reaktion mit $^t\text{Bu}_2\text{C}=\text{O}$ erfolgt nicht.



Versuch 88: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ -
 $\times ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 80°C in Gegenwart von
3 Äquivalenten N_2O

0.027 g (0.053 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$, gelöst in 0.93 ml Et_2O und 0.158 mmol N_2O werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr auf 80°C erhitzt. Nach 17, 39, 57, 81 Stunden sind 37, 75, 82, 100% des eingesetzten Silatetrazolins thermolysiert. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man folgendes Signal (89.55 MHz, Hz, Et_2O):

chem.Verschiebung *	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
42.7	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$	100	Vers. 95

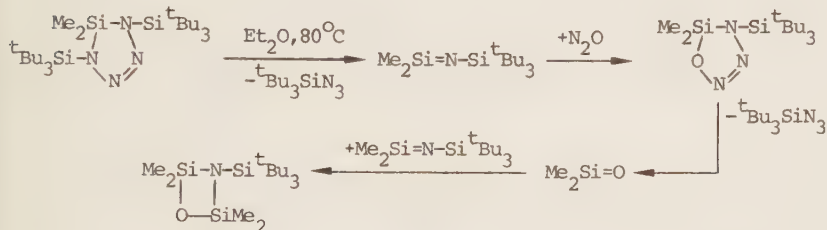
* Die Signale für $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bzw. die $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppe des Vierrings sind vom Et_2O -Triplett verdeckt.

Nach dem Öffnen des ^1H -NMR-Rohres zieht man alles Flüchtige bei $0^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ ab und nimmt den farblosen Rückstand in C_6H_6 auf. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6H_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
45.9; 101.8	4 : 9	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$	100 (50+50)	Vers.95
94.7	-	$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	150	**

** Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 80°C in Gegenwart eines dreifachen Überschlusses N_2O erhält man neben ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ausschließlich $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ (zum Nachweis für kurzzeitig existentes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ vgl. Versuch 92).



Versuch 89: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 80°C in Gegenwart von 10 Äquivalenten N_2O

0.035 g (0.068 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$, 0.68 mmol N_2O und 1.2 ml Et_2O werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 45 h auf 80°C erhitzt (nach 25 h sind 87% des eingesetzten Silatetrazolins thermolysiert: 17% $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_3$, 10% $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_4$, 60% (30% + 30%) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$, 13% $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$).

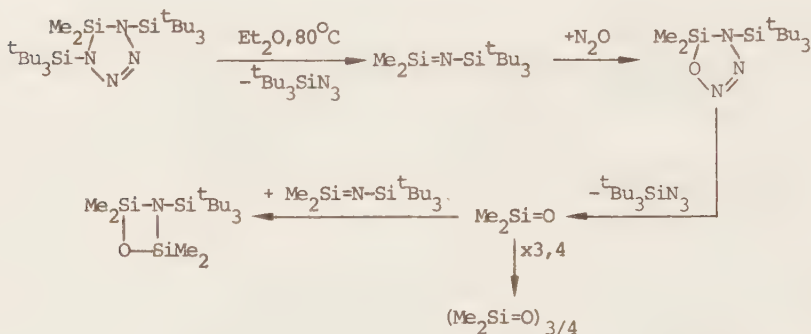
Nach 45 h Thermolysedauer zeigt das ^1H -NMR-Spektrum folgende Signale (89.55 MHz, Hz, Et_2O):

chem.Verschiebung **	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
6.83	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_4$	12	*
10.0	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_3$	14	*
42.7	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$	74 (37+37)	Vers.95

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

** Die Signale für ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bzw. die ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppe des Vierrings sind vom Et_2O -Triplett verdeckt (vgl. Versuch 96)

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 80°C in Gegenwart von 10 Äquivalenten N_2O erhält man neben ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ die Cyclosiloxane $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_{3/4}$ sowie $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$.



Versuch 90: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 90°C in Gegenwart von 20 Äquivalenten N_2O

0.089 g (0.173 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$, 3.47 mmol N_2O und 1 ml Et_2O werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 70 Stunden auf 90°C erhitzt. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, Et_2O):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
6.59	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_4$	60	*
7.81	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Polym.	40	s.u.
106.4	${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	*

* Identifizierung durch ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischer Probe sowie nachfolgende massenspektrometrische Untersuchung

Nach dem Öffnen des NMR-Rohres zieht man bei $-78^\circ\text{C}/\text{HV}$ alles Flüchtige ab und destilliert bei $50^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ sowie ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in eine gekühlte Vorlage.

Das Massenspektrum dieser Probe zeigt die Signale für $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ (in Spuren $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ und $(\text{Me}_2\text{Si=O})_5$) sowie für ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ (Identifizierung durch Vergleich mit den Massenspektren authentischer Proben).

Der Rückstand der Destillation bei $50^\circ\text{C}/\text{HV}$ ist hochviskos und farblos mit einem Signal im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (85.55 MHz, Et_2O) bei 8.30 Hz. Die massenspektrometrische Untersuchung zeigt, daß dieses Signal von einer Vielzahl polymerer Verbindungen herrührt, die eine unterschiedliche Anzahl von $(-\text{Me}_2\text{Si-O}-)$ Einheiten enthalten.

Massenspektrum (70 eV, RT):

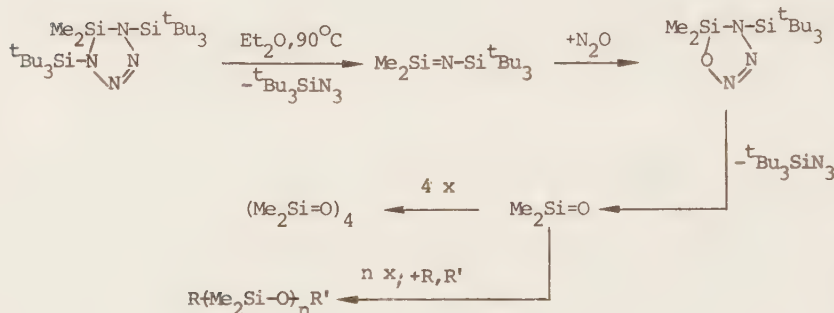
m/z	Fragment	mögl. Zuordnung für $(\text{M})^+$
362; 436	$(\text{M}-{}^t\text{Bu})^+$	$\text{Me}_2\text{Si=N-Si}{}^t\text{Bu}_3 \times (\text{Me}_2\text{Si=O})_n; n = 2, 3$
381; 529	$(\text{M}-{}^t\text{Bu})^+$	${}^t\text{Bu}_2\text{HSi}(\text{O}-\text{Me}_2\text{Si})_n\text{O}-{}^t\text{Bu}; n = 3, 5$
418	$(\text{M}-{}^t\text{Bu})^+$	${}^t\text{Bu-O-Me}_2\text{Si-O-Me}_2\text{Si-N}{}^t\text{BuSi}{}^t\text{Bu}_3$
485	$(\text{M-Me})^+$	${}^t\text{Bu-O}(\text{Me}_2\text{Si-O})_5{}^t\text{Bu}$

Massenspektrum (70 eV, RT bis 200°C):

m/z	Fragment	mögl. Zuordnung für $(\text{M})^+$
541, 837	$(\text{M}-{}^t\text{Bu})^+$	$\text{Et}(\text{Me}_2\text{Si-O})_n\text{Si}{}^t\text{Bu}_3; n = 5, 9$
598**	$(\text{M}-{}^t\text{Bu})^+$	${}^t\text{Bu-O}(\text{Me}_2\text{Si-O})_4\text{Me}_2\text{Si-NMeSi}{}^t\text{Bu}_3$
640	$(\text{M}-{}^t\text{Bu})^+$	${}^t\text{Bu-O}(\text{Me}_2\text{Si-O})_4\text{Me}_2\text{Si-N}{}^t\text{BuSi}{}^t\text{Bu}_3$
658	$(\text{M}-{}^t\text{Bu})^+$	${}^t\text{Bu-O}(\text{Me}_2\text{Si-O})_5\text{Me}_2\text{Si-NHSi}{}^t\text{Bu}_3$
698, 772	$(\text{M}-{}^t\text{Bu})^+$	${}^t\text{Bu}(\text{Me}_2\text{Si-O})_n\text{Me}_2\text{Si-N}{}^t\text{BuSi}{}^t\text{Bu}_3; n = 5, 6$
784	$(\text{M}-{}^t\text{Bu})^+$	${}^t\text{Bu}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{Si-O})_5\text{Me}_2\text{Si-NHSi}{}^t\text{Bu}_3$
812	$(\text{M}-{}^t\text{Bu})^+$	${}^t\text{Bu}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{Si-O})_5\text{Me}_2\text{Si-NEtSi}{}^t\text{Bu}_3$
892	$(\text{M}-{}^t\text{Bu})^+$	${}^t\text{Bu}(\text{Me}_2\text{Si-O})_8\text{Me}_2\text{Si-NEtSi}{}^t\text{Bu}_3$

* m/z 598 ist nicht m/z $640-\text{C}_3\text{H}_6$

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 90°C in Gegenwart von 20 Äquivalenten N_2O bilden sich neben ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ das $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Oligomere $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_4$ sowie eine Vielzahl polymerer, $(-\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-)$ Einheiten enthaltende Verbindungen.



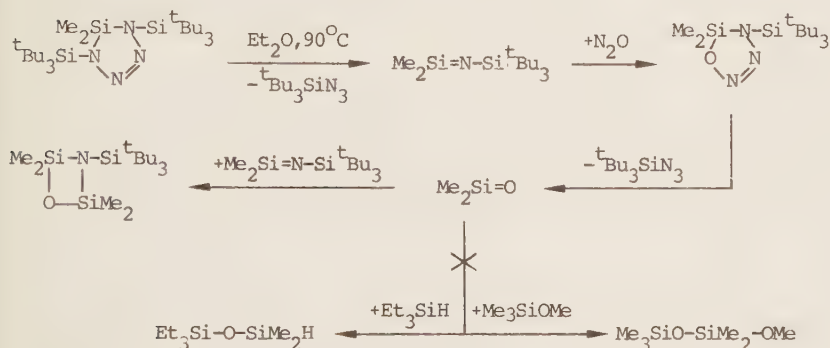
Versuche 91a,b: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 90°C in Gegenwart von 3 Äquivalenten N_2O sowie 2 Äquivalenten Et_3SiH bzw. Me_3SiOMe

In einem abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr werden 0.077 g (0.150 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$, gelöst in 1.5 ml Et_2O , 0.450 mmol N_2O sowie 48 μl (0.30 mmol) Et_3SiH (Versuch 91a) bzw. 41 μl (0.30 mmol) Me_3SiOMe (Versuch 91b) 80 Stunden auf 90°C erhitzt. Die ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen folgende Signale (89.55 MHz, Hz, Et_2O):

Vers.Nr	chem.Verschieb.*	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
91a	41.9	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$	100 (50+50)	Vers.95
91b	42.6	"	"	"

* Die Signale für ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bzw. die ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppe des Vierrings sind vom Et_2O -Triplett verdeckt (vgl. Versuch 96).

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 90°C in Gegenwart von 3 Äquivalenten N_2O sowie 2 Äquivalenten der "Fänger" Et_3SiH bzw. Me_3SiOMe erhält man quantitativ neben ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ den Vierring $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$. Die Einschlebung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ in die Si-H- bzw. Si-O-Bindung der eingesetzten Fänger wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet (vgl. Versuch 92).



Versuche 92 a,b,c: Thermolyse des Silatetrazolins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei 90°C in Gegenwart von 20 Äquivalenten N_2O in Et_3SiH bzw. Me_3SiOMe bzw. Me_3SiCl als Solvens

0.077 g (0.150 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$, 3.00 mmol N_2O und 1 ml Et_3SiH (Versuch 92a) bzw. 1 ml Me_3SiOMe (Versuch 92b) bzw. 1 ml Me_3SiCl (Versuch 92c) werden im abgeschmolzenen und evakuierten Bombenrohr 70 Stunden auf 90°C erhitzt (vgl. Versuch 90). Nach dem Öffnen der Bombenrohre kondensiert man bei $0^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ alles Flüchtige ab, nimmt den farblosen Rückstand in C_6D_6 auf und mißt davon ein ^1H -NMR-Spektrum, das nur das Signal für ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ zeigt (d.h. es sind weder $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Polymere noch $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ entstanden; vgl. Versuch 90 bzw. Versuch 91).

Von den Destillaten der Versuche 92a,b,c wird jeweils eine Probe in C_6D_6 gelöst und ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

Vers.Nr.	chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-An- teil	Charakt.
92a	13.6 (d, J=2.7 Hz) 52.5 (m); 87.2 (m); 344.0 (h, J=2.7 Hz)	- 6 : 9 : 1	H-Me ₂ Si-O-SiEt ₃ Et ₃ SiH	100 -	C 2.3.1 *

92b Die Signale für MeO-Me₂Si-O-SiMe₃ sind verdeckt

92c	10.6; 26.1 16.4	3 : 2 -	Cl-Me ₂ Si-O-SiMe ₃ Me ₃ SiCl	100 -	Lit. ⁵ *
-----	--------------------	------------	---	----------	------------------------

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Die Destillate der Versuche 92a,b,c werden nun GC/MS-gekoppelt aufgetrennt und vermessen (Säule: Squalan, Länge: 2.50 m, Säulentemperatur: 100°C; MS: 70 eV):

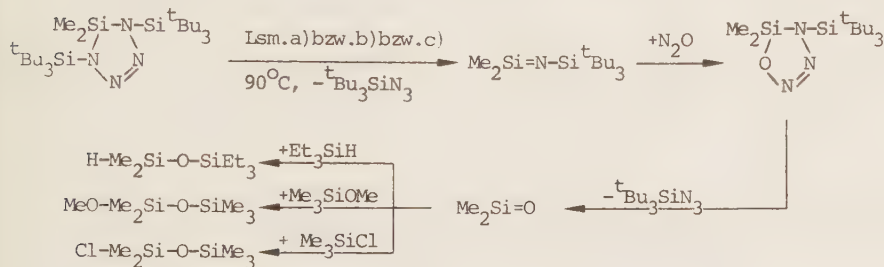
Vers.Nr.	identifizierte Verbindungen ^{***}	Charakterisierung
92a	Et ₃ SiH H-Me ₂ Si-O-SiEt ₃	** **
92b	Me ₃ SiOMe MeO-Me ₂ Si-O-SiMe ₃	** Lit. 5
92c	Me ₃ SiCl Cl-Me ₂ Si-O-SiMe ₃	** Lit. 5

**

Identifizierung durch Vergleich der Retentionszeiten im Gaschromatogramm sowie des Massenspektrums der jeweiligen authentischen Verbindung.

In keinem der drei Versuche konnten massenspektrometrisch Oligomere von (Me₂Si=O), wie (Me₂Si=O)_{3/4/5} nachgewiesen werden.

Ergebnis: Thermolysiert man das Silatetrazolin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ im "Fänger" Et_3SiH bzw. Me_3SiOMe bzw. Me_3SiCl als Solvens in Gegenwart von 20 Äquivalenten N_2O , so bilden sich neben ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ quantitativ die $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Abfangprodukte $\text{H}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiEt}_3$ bzw. $\text{MeO}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3$ bzw. $\text{Cl}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3$.



a) Et_3SiH ; b) Me_3SiOMe ; c) Me_3SiCl

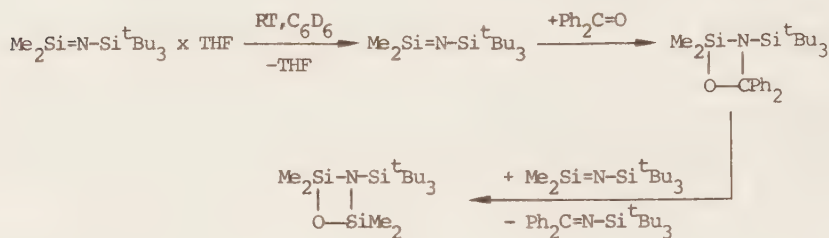
Versuch 93: Umsetzung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in C_6D_6 bei RT

Zu einer Lösung von 0.044 g (0.127 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in 1 ml C_6D_6 tropft man bei RT unter Rühren eine Lösung von 0.023 g (0.127 mmol) $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in 0.5 ml C_6D_6 . Die bereits nach dem ersten Tropfen einsetzende Gelbfärbung zeigt die rasche Bildung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$. Die Reaktionslösung zeigt im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem. Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
46.4; 101.6	4 : 9	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ $\times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$	100 (50+50)	Vers. 95
104.8	-	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$	50	Lit. 15
128.4; 321.5	2 : 2	THF	100	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Ergebnis: Bei der Umsetzung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in C_6D_6 bei RT erhält man neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und THF ausschließlich $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$.



Versuch 94: Umsetzung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ -
x THF mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Et_2O bei -78°C

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.047 g (0.138 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF in 1 ml Et_2O tropft man unter Rühren 0.029 g (0.159 mmol) $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in 1 ml Et_2O . Die bei -78°C schwach gelbe Reaktionslösung läßt man im Aceton/Trockeneisbad auf RT kommen (intensive Gelbfärbung), entnimmt eine Probe und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, Et_2O):

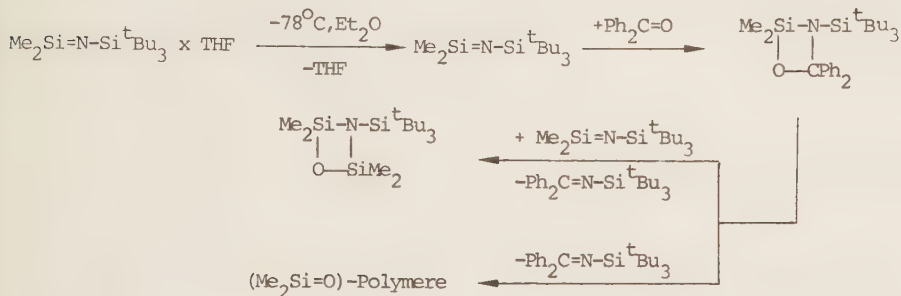
chem.Verschiebung *	Zuordnung	%-Anteil	Charakteris.
10.0	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Polymere **	46	s.u.
42.0	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$	54(27+27)	Vers.95

* Die Signale für die ^tBu -Gruppen sind vom Et_2O -Triplett verdeckt

** Laut MS keine einfachen Oligomeren wie $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})_{3/4/5}$

Bis $40^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ kann man nur Et_2O , THF und überschüssiges $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ abkondensieren, so daß für die $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Polymeren größere Ringe bzw. Ketten mit variablem Kettenabschluß in Frage kommen.

Ergebnis: Bei der Umsetzung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Et_2O bei RT erhält man neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und THF $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ sowie $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{O})$ -Polymere (vgl. Versuch 93).



Versuch 95: Umsetzung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NMe_2Et mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Et_2O bzw. Et_3SiH bei RT

Zu einer Lösung von 0.081 g (0.235 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x NMe_2Et in 2 ml Et_2O tropft man bei RT unter Rühren eine Lösung von 0.043 g (0.235 mmol) $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in 1 ml Et_2O . Die schon zu Beginn des Zutropfens einsetzende Gelbfärbung zeigt die Bildung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, Et_2O):

chem.Verschiebung*	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
42.7	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$	100 (50+50)	s.u.
191.3	NMe_2Et	100	**

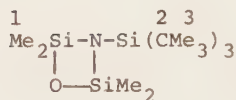
* Die Signale für die $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppen sind vom Et_2O -Triplett verdeckt

** Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Nach Abziehen von allem Flüchtigen bei RT/ÖV sublimiert man bei $55^\circ\text{C}/\text{HV}$ 0.030 g (0.087 mmol; 74% d.Th. bezogen auf die Bildung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$) farblores $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$

Charakterisierung von

2.2.4.4-Tetramethyl-1-tri-tert.-
butylsilyl-1-aza-3-oxa-2.4-di-
silacyclobutan



M_r : 345.75 ($\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{NOSi}_3$)
farblos, äußerst hydrolyse-
empfindlicher Festkörper*
Sbtp.: 55°C/HV

^1H -NMR (89.55 MHz, Hz):

Lsm	chem.Verschiebung	Flächenverhältnisse
C_6D_6	45.9; 101.8	4 : 9
Et_2O	42.2; 104.7	4 : 9

Zuordnung:	Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$	

^{13}C -NMR (22.49 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 7.13; 23.3; 31.7

Zuordnung : C-1; C-2; C-3

^{29}Si -NMR (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

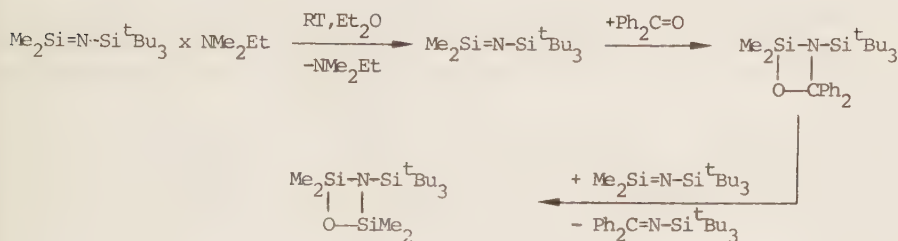
chem.Verschiebung: 15.1; 3.41

Zuordnung : Me_2Si ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$

Massenspektrum (70 eV)/

m/z	rel.Int.(%)	mögl.Zuordnung
288	18	$(\text{M}-^t\text{Bu})^+$
246	6	$(\text{M}-^t\text{Bu}-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
204	100	$(\text{M}-^t\text{Bu}-2 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$

Ergebnis: Bei der Umsetzung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in Et_2O bei RT erhält man neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und NMe_2Et ausschließlich $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$.



Anmerkung 1): Führt man diese Umsetzung in Et_3SiH als Solvens durch, so ändert dies nichts am Ergebnis. Freies $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ bildet sich also während der Reaktion nicht.

* Anmerkung 2): Das Silanimindimere $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$ reagiert selbst nach Wochen in benzolischer Lösung nicht mit MeOH bei RT

Versuch 96: Umsetzung des Silaniminadduktes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit N_2O in Et_2O bei RT

Eine Lösung von 0.043 g (0.125 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ in 1.2 ml $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}$ und 2 mmol N_2O werden im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 60 Stunden bei RT bis zum vollständigen Umsatz belassen (nach 11 Stunden haben erst 23% des eingesetzten Silanimins reagiert). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}$):

Versuch 97: Umsetzung des Silaniminadduktes $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF mit N_2O in C_6D_6 bei RT

Eine Lösung von 0.046 g (0.110 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ x THF in 0.5 ml C_6D_6 und 1.10 mmol N_2O werden zusammen im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 15 min bei RT gehalten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	Charakt.
85.0;132.3;137.5; 380.4 (m) *	2 : 2 : 3 -	$t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ x THF x $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (<u>A</u>)	Anm. 3
319.4		THF	**
94.5	-	$t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	**
103 - 122.6, mehrere kleine Signale	-	u.a.Folgeprodukt von (<u>A</u>)	

* Multiplett mit dem für freies bzw. an Si-koordiniertes THF typischen Kopplungsmuster.

Zur Vervollständigung der Reaktion beläßt man weitere 2 Stunden bei RT und mißt ein ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, Hz, C_6D_6):

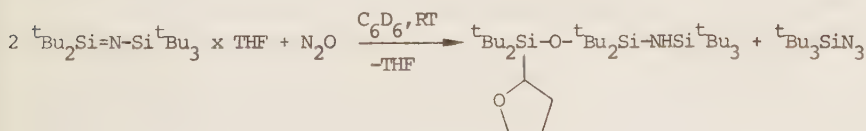
chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-An- teil	Charakt.
94.5		$t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	50	**
105.8;114.8;117.5; 120.7;123.1	1:1:3:1:1	Tetrahydro-1-furanyl- $t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{O}-t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$	100	s.u.
319.4		THF	n.best.	**

** Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Nach dem Öffnen des Rohres wird das Reaktionsgemisch durch HPLC (ODS-Säule, mobile Phase: MeOH/THF im Verhältnis 80:20) aufgetrennt.

m/z	rel.Int (%)	mögliche Zuordnung
416	20	$(M-C_4H_7O-C_4H_8-C_3H_6)^+$
374	10	$(M-C_4H_7O-C_4H_8-2 \times C_3H_6)^+$
332	2	$(M-C_4H_7O-C_4H_8-3 \times C_3H_6)^+$
290	7	$(M-C_4H_7O-C_4H_8-4 \times C_3H_6)^+$
248	3	$(M-C_4H_7O-C_4H_8-5 \times C_3H_6)^+$
206	13	$(M-C_4H_7O-C_4H_8-6 \times C_3H_6)^+$
192	10	$(M-C_4H_7O-2 \times C_4H_8-5 \times C_3H_6)^+$
115	17	$(^tBuCH_2SiO)^+$
99	6	$(^tBuSiO)^+$
73	55	$(Me_3Si)^+$
57	20	$(^tBu)^+$
55	84	$(C_3H_3O)^+$

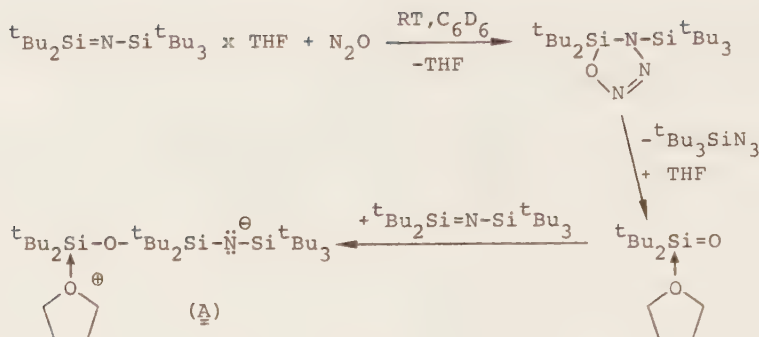
Ergebnis: Bei der Umsetzung des Silaniminadduktes $^tBu_2Si=N-Si^tBu_3$ x THF mit N_2O in C_6D_6 entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute Tetrahydro-1-furanyl- $^tBu_2Si-O-^tBu_2Si-NHSi^tBu_3$.



Anmerkung 1: Führt man die oben beschriebene Reaktion im Solvens THF durch, so leitet offenbar entstandenes $^tBu_2Si=O$ (starke Lewis-Säure) eine Polymerisation des Tetrahydrofurans ein, wobei der NMR-Rohrinhalt zu einer farblosen, klar durchsichtigen Masse erstarrt. Die Reaktion setzt erst bei RT mit merklicher Geschwindigkeit ein.

Anmerkung 2: Bei der Thermolyse von $^tBu_2Si=N-Si^tBu_3$ in THF bei $150^\circ C$ tritt keine Polymerisation des Solvens ein.

Anmerkung 3: Bei der Umsetzung von $^tBu_2Si=N-Si^tBu_3$ x THF mit N_2O entsteht ein Zwischenprodukt wohl folgender Konstitution:

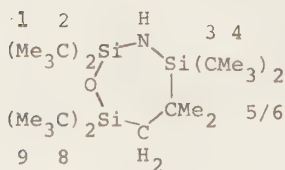


Versuch 98: Umsetzung des Silanimins $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{tBu}}_3$ mit N_2O in C_6D_6 bei RT bzw. in Toluol- d_8 bei -78°C

Eine Lösung von 0.092 g (0.259 mmol) $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{tBu}}_3$ in 0.7 ml C_6D_6 und 2.05 mmol N_2O läßt man im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 15 min bei RT reagieren. Neben dem Signal für tBu_3SiN_3 bei 94.5 Hz* findet man im ^1H -NMR-Spektrum (89.55 MHz, C_6D_6) drei Signale bei 106.7, 109.7, 121.4 Hz im Verhältnis 12:6:2. Nach dem Öffnen des Rohres trennt man das Reaktionsgemisch durch HPLC (ODS-Säule, mobile Phase: MeOH/TBME im Verhältnis 80:20). Als Hauptkomponente isoliert man (neben tBu_3SiN_3) ein Produkt, das formal eine $(\text{tBu}_2\text{Si}=\text{O})$ - und eine $(\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^{\text{tBu}}_3)$ -Einheit enthält.

* Das Signal für tBu_3SiN_3 ist anteilmäßig bzgl. einer $(\text{tBu}_2\text{Si}=\text{O})$ -Einheit um ca. 20% zu groß.

Charakterisierung von



2.2.4.4.7.7-Hexa-tert.-butyl-5,5-dimethyl-1-oxa-3-aza-2.4.7-trisilacycloheptan

M_r : 514.08 ($\text{C}_{28}\text{H}_{63}\text{NOSi}_3$)

farbloser Festkörper

Smp.: 175°C

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz) **:

T(°C)	Lsm.	chem.Verschiebung	Flächenverh.
RT	C_6D_6	108.0 ; 110.6; 121.9(br)	12 : 6 : 2
70	C_6D_6	107.6; 108.4; 110.5; 122.6	6 : 6 : 6 : 2
100	Tol- d_8	104.8; 106.5; 107.7; 121.1	6 : 6 : 6 : 2
RT	CDCl_3	101.1; 103.6; 106.3; 121.9(br)	6 : 6 : 6 : 2

Zuordnung $^t\text{Bu}_2\text{Si}; ^t\text{Bu}_2\text{Si}; ^t\text{Bu}_2\text{Si}; \text{CMe}_2$

** Die SiCH_2 -Gruppe ist verdeckt

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm, C_6D_6 , PD = 5s, $\text{PW}_1 = 1.8\mu\text{s}$):

chem.Versch.: 22.2; 22.8; 24.4; 26.8; 29.6; 29.9; 30.7; 31.7; 34.5

Flächenverh.: 2 : 2 : 2 : 1 : 1 : 6 : 6 : 6 : 2

Zuordnung :s,C-8;s,C-2;s,C-3;s,C-5;t,C-7;q,C-9;q,C-1;q,C-4;q,C-6

$^{29}\text{Si-NMR}$ (17.75 MHz, ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: -8.79; 6.27; 6.90

Zuordnung : $\text{O}^t\text{Bu}_2\text{SiN}; \text{N}^t\text{Bu}_2\text{SiC}; \text{O}^t\text{Bu}_2\text{SiC}$

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3310 ($\nu_{\text{N-H}}$)

Analysen:	% C	% H	% N
ber.:	65.42	12.35	2.72
gef.:	65.46	12.42	2.74

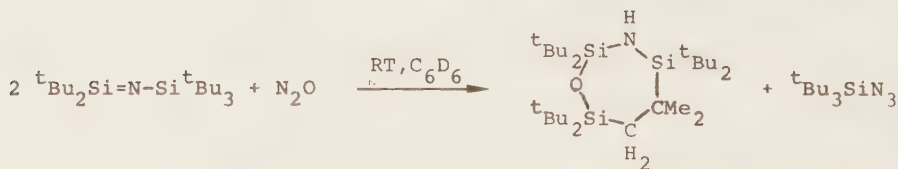
Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int (%)	mögl.Zuordnung
456	100	$(M-{}^t\text{Bu})^+$
414	4	$(M-{}^t\text{Bu}-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
400	19	$(M-{}^t\text{Bu}-\text{C}_4\text{H}_8)^+$
372	8	$(M-{}^t\text{Bu}-2 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$
73	5	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
57	5	$({}^t\text{Bu})^+$

Metastabile peaks:

m* _{gef}	m* _{ber}	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
351.0	350.88	456-56 → 400	C_4H_8
334.1	334.26	414-42 → 372	C_3H_6

Ergebnis: Bei der Umsetzung des Silanimins ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O in C_6D_6 bei RT erhält man neben ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ hauptsächlich ein Produkt der oben angegebenen Struktur und Zusammensetzung.



Anmerkung: Setzt man ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O in Toluol- d_8 bei -78°C um und läßt innerhalb einer Stunde auf RT kommen, so ist das Ergebnis laut ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identisch mit dem oben beschriebenen.

Versuch 99: Umsetzung des Silanimins $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O bei RT im "Fänger" Me_3SiOMe als Lösungsmittel

Eine Lösung von 0.079 g (0.222 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in 0.7 ml Me_3SiOMe und 2.22 mmol N_2O setzt man im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr 1 Stunde bei RT um. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (89.55 MHz, Hz, Me_3SiOMe):

chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung	%-Anteil	Charakt.
15.0; 87.3; 317.5	3 : 6 : 1	$t\text{Bu}_2\text{SiOMe}-\text{OSiMe}_3$	100	s.u.
105.8	-	$t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	*

* Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe

Nach dem Öffnen des Rohres zieht man bei $0^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ N_2O und Me_3SiOMe ab und mißt vom Rückstand ein Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int (%)	mögliche Zuordnung
262	2	$(t\text{Bu}_2\text{SiOMeOSiMe}_3)^+$
247	4	$(t\text{Bu}_2\text{SiOMeOSiMe}_2)^+$
205	73	$(t\text{BuSiOMeOSiMe}_3)^+$
163	100	$(\text{MeSiOMeOSiMe}_3)^+$
133	49	$(\text{MeHSiOSiMe}_3)^+$

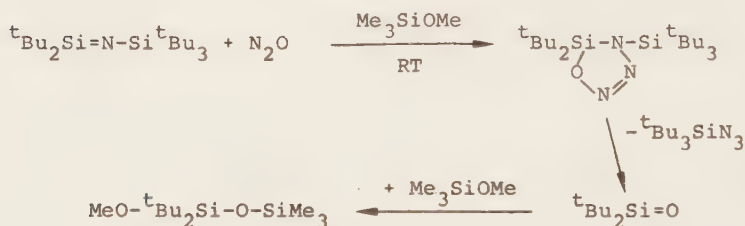
Metastabile peaks:

m^* gef	m^* ber	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
129.8	129.60	205-42 $\rightarrow$ 163	C_3H_6
108.6	108.52	163-30 $\rightarrow$ 133	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

Das Substanzgemisch enthält neben $t\text{Bu}_2\text{SiOMe}-\text{OSiMe}_3$ noch $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$, das im Massenspektrum durch Vergleich mit einer authentischen Probe eindeutig nachgewiesen werden konnte. Da eine Trennung beider Verbindungen weder durch Destillation

noch durch Kristallisation möglich ist, konnte $t\text{Bu}_2\text{SiOMe-OSiMe}_3$ bislang nicht in reiner Form isoliert werden.

Ergebnis: Bei der Umsetzung des Silanimins $t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ mit N_2O bei RT im "Fänger" $\text{Me}_3\text{Si-OMe}$ als Lösungsmittel bildet sich neben $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ quantitativ $t\text{Bu}_2\text{SiOMe-OSiMe}_3$ durch Insertion von $t\text{Bu}_2\text{Si=O}$ in die Si-O-Bildung von Me_3SiOMe .

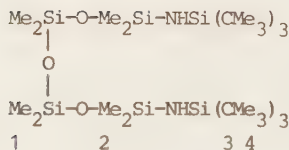


Versuch 100: Umsetzung des 1-Oxa-3-aza-2.4-disilacyclobutans
 $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si=O}$ mit H_2O im Verhältnis 2:1

Eine Lösung von 0.121 g (0.350 mmol) $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Me}_2\text{Si=O}$ in 2 ml Et_2O wird mit 3.15 μl (0.175 mmol) H_2O versetzt. Nach wenigen Minuten Rühren zieht man bei RT/ÖV alles Flüchtige ab und destilliert bei 130°C/HV 0.098 g (0.138 mmol; 81 % d.Th.) farbloses Siloxan $\text{O}(\text{Me}_2\text{Si-O-Me}_2\text{Si-NHSi}^t\text{Bu}_3)_2$.

Charakterisierung von

2.2.4.4.6.6.8.8-Octamethyl-
 1.9-bis(tri-tert.-butylsilyl)-3.5.7-
 trioxa-1.9-diaza-2.4.6.8-tetra-
 silanonan



M_r : 709.52 ($\text{C}_{32}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_6$)
 farbloser Festkörper
 Sdp: 130°C/HV

$^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, Hz):

Lsm.	chem.Verschiebung	Flächenverhältnisse
C_6D_6	19.8 ; 27.5; 105.7	2 : 2 : 9
Et_2O	7.56; 18.1; 101.6	2 : 2 : 9
CCl_4	4.39; 14.6; 98.4	2 : 2 : 9

Zuordnung: OMe_2SiO ; OMe_2SiN ; $^t\text{Bu}_3\text{Si}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (22.49 MHz, ppm):

chem.Verschiebung: 1.58; 3.77; 22.8; 30.6

Zuordnung : C-1; C-2; C-3; C-4

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3335 ($\nu_{\text{N-H}}$)

Analysen:	%C	%H	%N
ber.:	54.17	11.37	3.95
gef.:	55.81	10.79	3.88

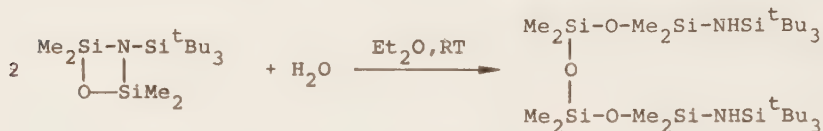
Massenspektrum (70 eV):

m/z	rel.Int. (%)	mögl.Zuordnung
651	8	$(\text{M})^+$
364	8	$(\text{M}-^t\text{Bu}-\text{Me}_3\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3)^+$
322	2	$(\text{M}-^t\text{Bu}-\text{Me}_3\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
280	6	$(\text{M}-^t\text{Bu}-\text{Me}_3\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3-2 \times \text{C}_3\text{H}_6)^+$
272	100	$(\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3)^+$
206	10	$(\text{MeSiOMe}_2\text{SiNHMe}_2\text{SiO})^+$
188	7	$(\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{BuMe}_2)^+$
146	23	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_3)^+$
132	14	$(\text{Me}_2\text{HSiNHSiMe}_2)^+$
130	6	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
73	51	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
57	16	$(^t\text{Bu})^+$

Metastabile peaks:

m [*] gef	m [*] ber	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
194.5	194.49	272-42 → 230	C ₃ H ₆
153.7	153.67	230-42 → 188	C ₃ H ₆
113.8	113.65	651-379 → 272	Me ₂ SiOMe ₂ SiOMe ₂ SiNHSi ^t Bu ₂ O

Ergebnis: Bei der Umsetzung des Oxaazadisilacyclobutans Me₂Si=N-Si^tBu₃ x Me₂Si=O mit H₂O bei RT im Verhältnis 2:1 bildet sich quantitativ das Siloxan O(Me₂Si-O-Me₂Si-NHSi^tBu₃)₂ (das Silanimindimere (Me₂Si=N-Si^tBu₃)₂ reagiert mit MeOH in C₆D₆ bei RT nicht).



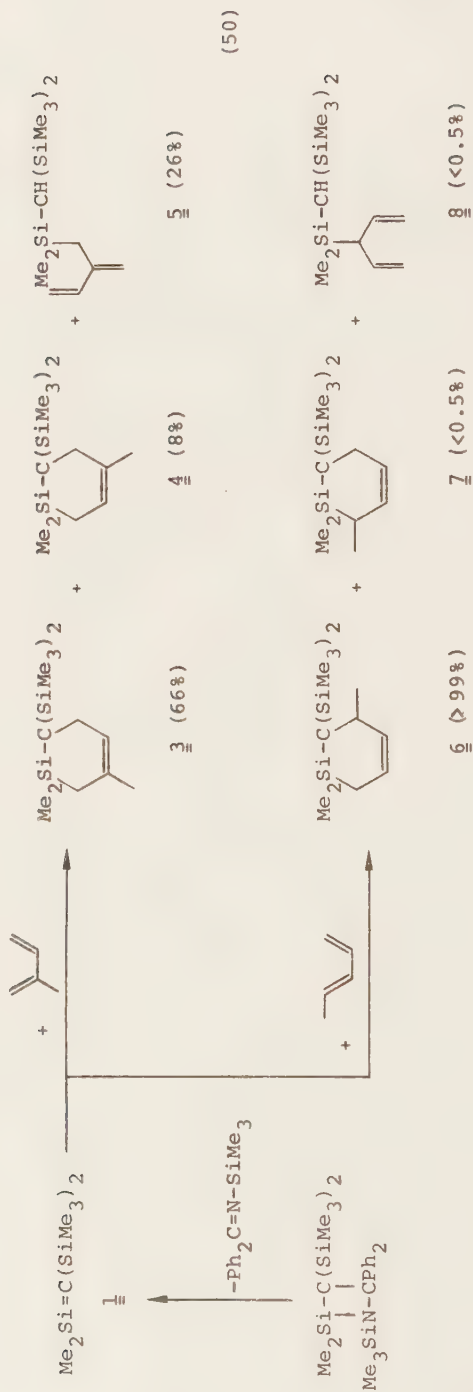
D ANHANG

Untersuchungen zur Reaktivität des Silaethens

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bei Diels-Alder-Reaktionen^{63,64)}

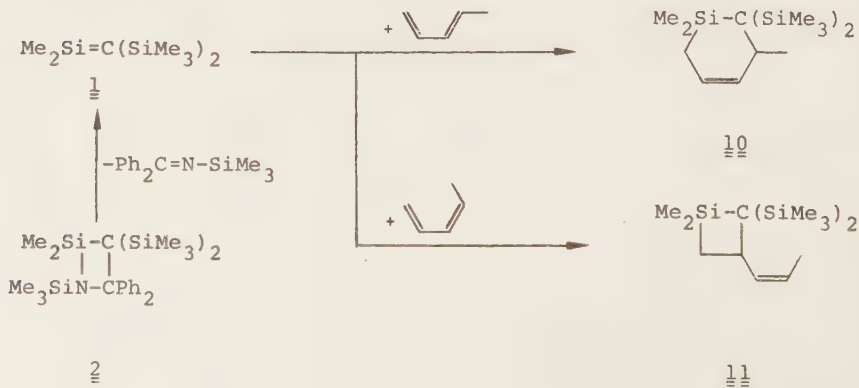
1. Regiospezifität der Diels-Alder-Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) und trans-1,3-Pentadien (trans-Piperylen)

Ein Kennzeichen organischer (2+4)-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktionen) von Dienen $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$ mit Dienophilen $\text{>C}=\text{C}<$ ist die hohe Regiospezifität unsymmetrisch substituierter Edukte⁶⁵⁾. So bilden - in Übereinstimmung mit dem Grenzorbital-Modell von Houk⁶⁶⁾ - 2-substituierte Diene wie Isopren mit elektronenarmen Dienophilen wie Methylacrylat bevorzugt das "para"-Isomere, 1-substituierte Diene wie Piperylen hauptsächlich das "ortho"-Isomere. Somit stellte sich im Rahmen der Untersuchungen ungesättigter Siliciumverbindungen die Frage nach der Regiospezifität der (4+2)-Cycloaddition 2- oder 1-substituierter Diene an das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1) als Dienophil. Zur Beantwortung der Frage wurde das bereits gut untersuchte^{3,4,39)} Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ aus dem Azasilacyclobutan $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (2)⁴⁾ in Anwesenheit von Isopren (Versuch 1) bzw. trans-Piperylen (Versuch 2) bei 100°C erzeugt (Lösungsmittel: Et_2O). In beiden Fällen bildet sich bevorzugt das Diels-Alder-Produkt mit einer zum Ringsilicium "meta"-ständigen Methylgruppe (3 bzw. 6; s.Schema); das isomere "para"- bzw. ortho-Produkt (4 bzw. 7) entsteht nur in untergeordneter bzw. nicht nachweisbarer Menge (höchstwahrscheinlich bildet sich aus 1,4-Di-tert.-butyl-1-silabenzol und Isopren statt des vermuteten "para"-Produktes ebenfalls nur das meta-Produkt⁶⁷⁾). Bei der Umsetzung mit Isopren erhält man zusätzlich ein En-Reaktionsprodukt 5. Das entsprechende Produkt 8 der Umsetzung mit trans-Piperylen bildet sich - wenn überhaupt - nur in sehr kleiner Menge.



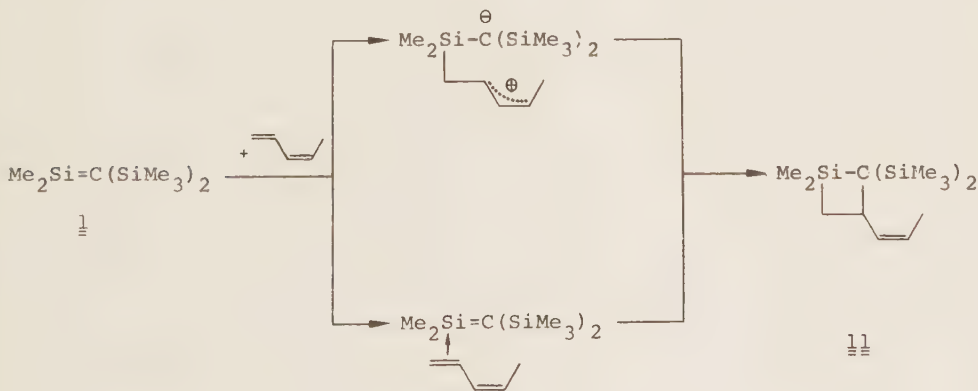
2. Konformative Effekte bei Diels-Alder-Reaktionen von
 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit trans- und cis-1.3-Pentadien
(trans- und cis-Piperylen)

(4+2)-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktionen) von Dienen $\text{>C}=\text{C}=\text{C}<$ mit Dienophilen $\text{>C}=\text{C}<$ verlaufen im Normalfall einstufig. Diene reagieren hierbei aus ihrer möglichst planaren cisoiden Konformation heraus⁶⁵⁾. Konformative Effekte im Dien beeinflussen demnach die Geschwindigkeit der Cycloadditionen mit der Folge, daß z.B. Diels-Alder-Reaktionen mit cis-1-substituierten Dienen (cisoide Konformation energetisch besonders ungünstig) deutlich langsamer verlaufen als solche mit trans-1-substituierten Dienen. Zusätzlich konkurrieren bei ersteren Reaktionen zweistufige (2+2)- mit einstufigen (4+2)-Cycloadditionen, wobei die Diene im Zuge der (2+2)-Cycloadduktbildung aus ihrer transoiden Konformation heraus reagieren^{30,46,70)}. Somit stellte sich in Analogie dazu die Frage nach der Wirkung konformativer Effekte bei Umsetzungen von trans- und cis-1-substituierten Dienen mit dem Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1) als Dienophil. Zur Beantwortung der Frage wurde das bereits gut untersuchte^{3,4,40,71)} Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1) aus dem 1-Aza-2-silacyclobutan 2^{4,40)} in Anwesenheit von trans- bzw. cis-Piperylen bei 100°C (Lösungsmittel: Et_2O) erzeugt (Versuche 2,3). In quantitativer Ausbeute bildet sich in ersterem Fall ein (4+2)-Cycloaddukt von trans-Piperylen an 1 (vgl.D.1 und D.3), in letzterem Fall ein (2+2)-Cycloaddukt von cis-Piperylen an 1 (Produkte 10 bzw. 11). Die Entstehung von En-Produkten wird nicht beobachtet.



Demnach werden Diels-Alder-Reaktionen mit Silaethenen ähnlich wie jene mit Ethenen durch konformative Effekte im Dien beeinflusst. Eine Verringerung der Gleichgewichtskonzentration an cisoidkonformiertem Dien - wie im Fall von cis-Pentadien durch die cis-ständige Methylgruppe verursacht - bedingt eine starke Abnahme der (4+2)-Cycloadditionstendenz des Diens. Dieses Ergebnis und die Tatsache, daß aus 1 und trans-Piperylen nur 3 und kein (2+2)-Cycloaddukt entsteht, sprechen - ähnlich wie die gefundene Regiospezifität der Diels-Alder-Reaktionen von 1 mit Isopren bzw. trans-Piperylen⁶³⁾ (vgl.D.1)- für einstufigen (konzertierten) Verlauf der (4+2)-Cycloadditionen von 1 und organischen Dienen.

Für die stereo- und regiospezifische (2+2)-Cycloaddition von 1 an cis-Piperylen sind ein Ionen- wie auch ein Adduktmechanismus (π -Komplex?) denkbar (zur Möglichkeit eines radikalischen Reaktionsverlaufs s.u.)

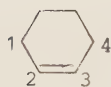


Für die zweistufige Bildung von 11 spricht, daß (2+2)-Cycloadditionen organischer Ene an Ene oder Diene in der Regel nicht konzertiert verlaufen⁶⁵⁾. Ein Ionen- bzw. Adduktmechanismus erscheint möglich, da Silaethene wie 1 beständige Addukte mit Donoren wie

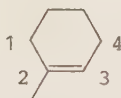
NMe_3 bilden (die Adduktbildung erfolgt am ungesättigten Si-atom^{30,39}) und daß Ethylen nur dann mit $\underline{\underline{1}}$ zu (2+2)-Cycloaddukten reagiert, wenn das Ethylen elektronenliefernde Substituenten wie z.B. eine MeO-Gruppe oder wie hier eine methylsubstituierte Vinylgruppe trägt. Ein Radikalmechanismus erscheint weniger wahrscheinlich, da bei Umsetzungen von $\underline{\underline{1}}$ bislang keine Produkte gefunden wurden, die darauf schließen ließen.

3. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Ermittlung der Position der Methylgruppe in den Verbindungen 3, 4, 6

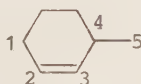
Die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum für die zur Dienkomponente gehörenden C-atome von 3, 4 und 6 wurden durch vergleichende Betrachtung folgender Verbindungen zugeordnet⁷³⁾:



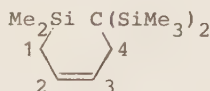
A



B



C



D

^{13}C -NMR (ppm):

Verb.	chem.Verschiebung
<u>A</u>	25.4; 127.4; 127.4; 25.4; -
<u>B</u>	29.7; 133.0; 120.9; 25.0; 23.4
<u>C</u>	26.1; 126.6; 134.0; 32.9; 22.4
<u>D</u>	15.9; 130.7; 130.5; 27.7; -

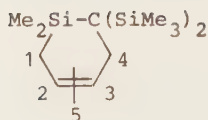
Zuordnung: C-1; C-2; C-3; C-4

^{13}C -NMR von 3, 4, 6 (ppm):

Verb.	chem.Verschiebung*
<u>3</u>	20.9; 136.5; 123.4; 27.3; 28.2
<u>4</u>	16.1; 123.2; 135.2; 32.3 26.1
<u>6</u>	16.9; 129.4; 137.5; 33.5; 23.8

Zuordnung: C-1; C-2; C-3; C-4; C-5

*



C-5: Methylgruppe

Zuordnung von C-1,2,3,4 bei 3 und 4:

Ein Vergleich von A mit B zeigt, daß die Einführung der Methylgruppe zu einer Tieffeldverschiebung für C-1 von 4.3, für C-2 von 5.6 sowie einer Hochfeldverschiebung für C-3 von 6.5 und für C-4 von 0.4 ppm führt. Ersetzt man bei D das H-atom am C-2 bzw. C-3 durch eine Methylgruppe, so lassen sich mit den obigen Inkrementen folgende chemischen Verschiebungen berechnen (ppm):

Methylgruppe am

C-2	C-3
C-1: 15.9 + 4.3 = 20.2	C-1: 15.9 - 0.4 = 15.5
C-2: 130.7 + 5.6 = 136.3	C-2: 130.7 - 6.5 = 124.2
C-3: 130.5 - 6.5 = 124.0	C-3: 130.5 + 5.6 = 136.1
C-4: 27.7 - 0.4 = 27.3	C-4: 27.7 + 4.3 = 32.0

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen für C-1,2,3,4 der Verbindungen 3 und 4 mit den berechneten Werten für Methylsubstitution am C-2 bzw. C-3 zeigt, daß sich in der Tat bei 3 die Methylgruppe am C-2 und bei 4 die Methylgruppe am C-3 befindet und nicht umgekehrt.

Zuordnung von C-1,2,3,4 bei 6:

Ein Vergleich von A mit C zeigt, daß die Einführung der Methylgruppe zu einer Tieffeldverschiebung für C-1 von 0.7, für C-3 von 6.6, für C-4 von 7.5 sowie einer Hochfeldverschiebung von 0.8 ppm für C-2 führt. Ersatz des H-atoms am C-1 bzw. C-4 von D durch eine Methylgruppe ergibt durch Einsetzen obiger Inkremente folgende berechnete chemische Verschiebungen (ppm):

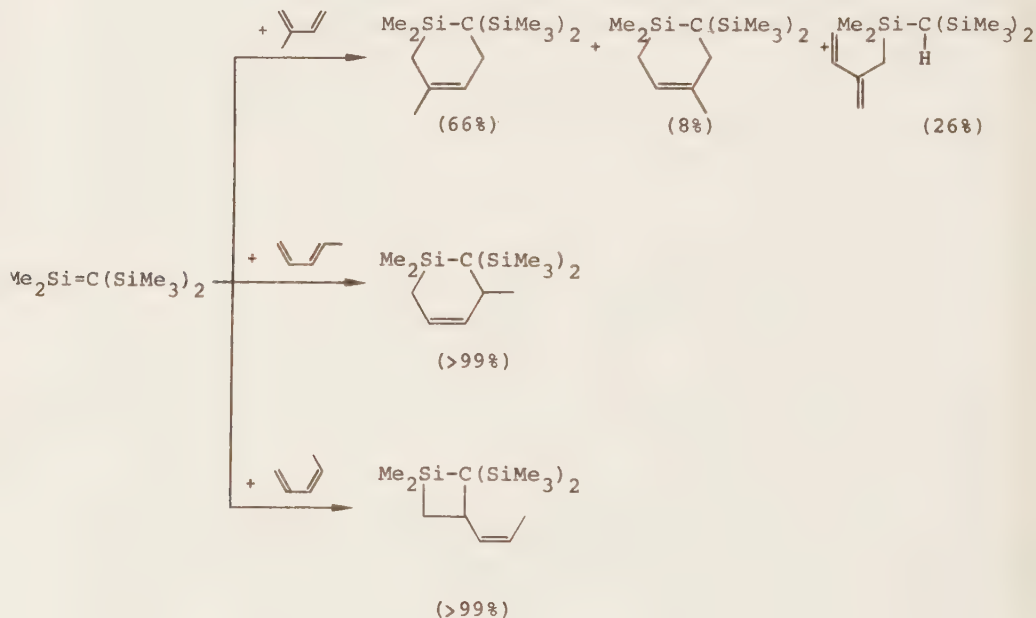
Methylgruppe am

C-1	C-4
C-1: $15.9 + 7.5 = 23.4$	C-1: $15.9 + 0.7 = 16.6$
C-2: $130.7 + 6.6 = 137.3$	C-2: $130.7 - 0.8 = 129.9$
C-3: $130.5 - 0.8 = 129.7$	C-3: $130.5 + 6.6 = 137.1$
C-4: $27.7 + 0.7 = 28.4$	C-4: $27.7 + 7.5 = 35.2$

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen für C-1,2,3,4 von 6 mit den berechneten Werten für Methylsubstitution am C-1 bzw. C-4 zeigt, daß die Methylgruppe bei 6 mit C-4 und nicht C-1 verknüpft ist.

4. Diskussion der Ergebnisse

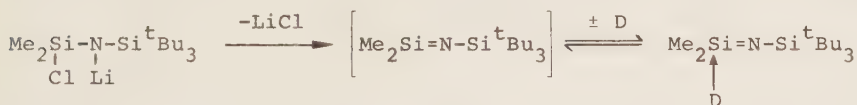
Bei der (2+4)-Cycloaddition von Isopren oder trans-Piperylen mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ treten die Reaktanden mit hoher Regiospezifität unter bevorzugter Bildung des "meta"-Isomeren zusammen. Zusätzlich entsteht bei der Umsetzung von Isopren mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ein En-Reaktionsprodukt. Die Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit cis-Piperylen verläuft unter ausschließlicher Bildung eines (2+2)-Cycloaddukts.



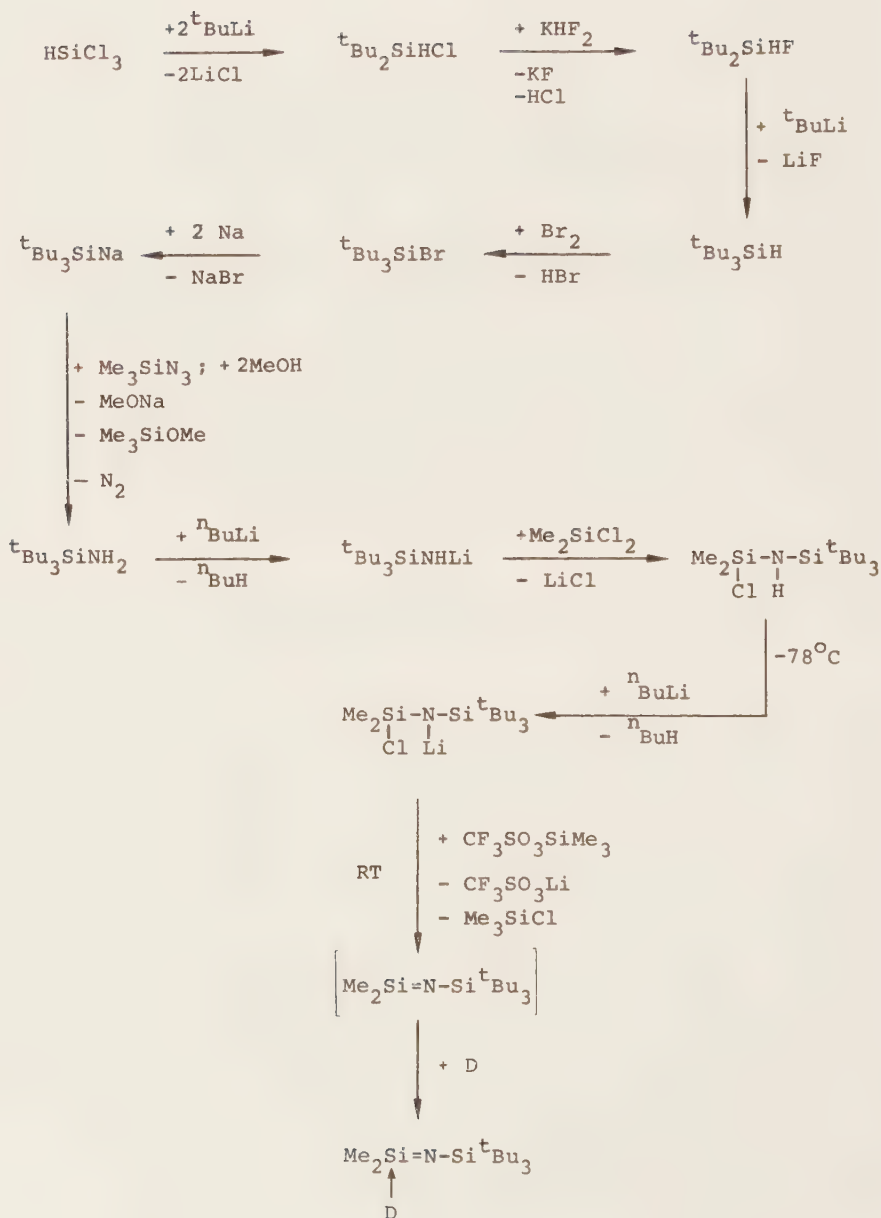
E ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

1. Darstellung des instabilen Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und seiner Donoraddukte

Das unter Normalbedingungen dimerisierende Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ läßt sich mit Vorteil aus $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{NLiSi}^t\text{Bu}_3$ bei Raumtemperatur durch Eliminierung von LiCl in Anwesenheit von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ gewinnen und durch anwesende Donoren D ($\text{D} = \text{THF}, \text{NEt}_3, \text{NMe}_2\text{Et}$ und sogar Et_2O) stabilisieren (vollständige Synthese vgl. nachfolgendes Schema). Die farblosen und äußerst hydrolyseempfindlichen Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ können thermisch wieder in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und D zerfallen und stellen somit Quellen für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ dar; die Donoren D vermögen also das Silanimin zu speichern:



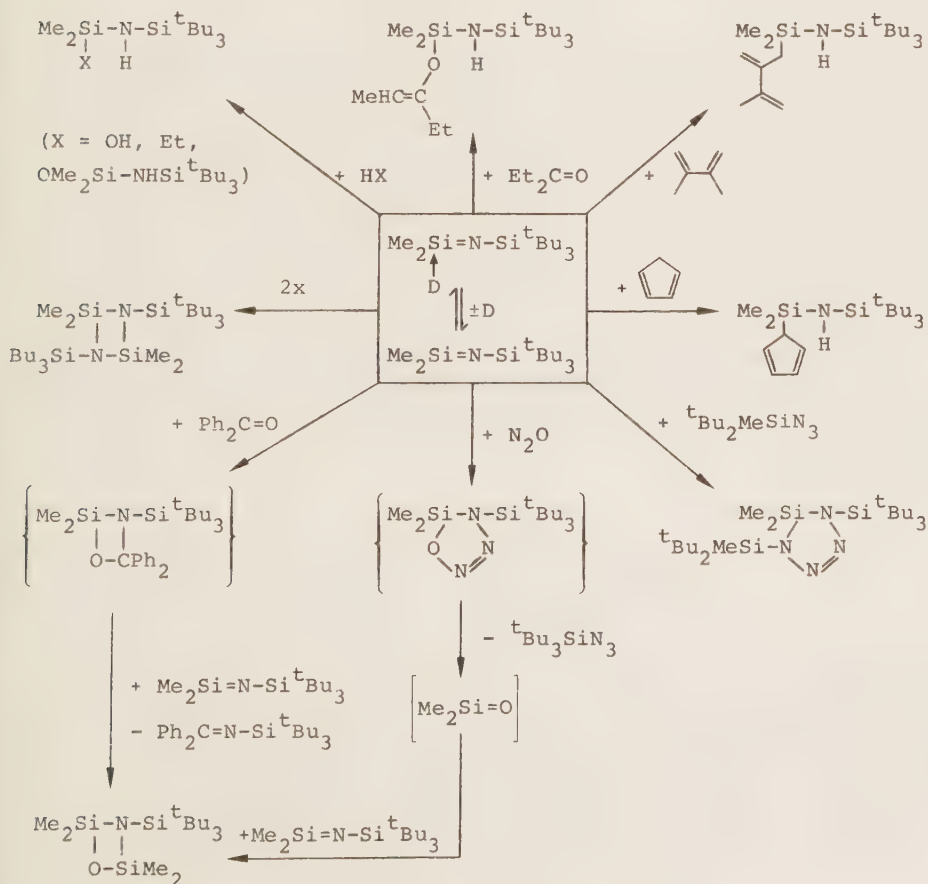
Die Lewis-Basizität der Donoren D wächst in der Reihe $\text{Et}_2\text{O} < \text{THF} < \text{NEt}_3$, $\text{Cl}^- < \text{NMe}_2\text{Et}$, F^- . In gleicher Richtung nimmt die Tendenz der Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ zum Zerfall in das Cyclodimere von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und D ab. Weiterhin nimmt die Stabilität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ in Solvenzien mit wachsender Konzentration von D zu. So bildet sich aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Toluol unter Abspaltung von Et_2O das Silanimindimere bereits bei RT rasch, während das Addukt in Et_2O als Solvens bei RT praktisch unbegrenzt haltbar ist. Wie die Thermolysen der Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ in Anwesenheit überschüssigen Donors lehren, zersetzen sich die Addukte darüber hinaus zum Teil bzw. ausschließlich unter Beteiligung der Donoren. So zerfällt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ in Et_2O in $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ und $\text{Me}_2\text{SiOEt}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$; $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ isomerisiert in NMe_2Et zu $\text{EtMeN}-\text{CH}_2-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$.



(D = Et₂O, THF, NEt₃, NMe₂Et)

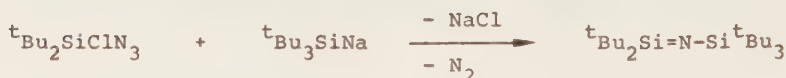
2. Reaktivität der Addukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$

Die Reaktivität der Silaniminaddukte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$ ist beachtlich. So werden mit H_2O und EtOH Insertionsprodukte, mit organischen Dienen (2.3-Dimethyl-1.3-butadien, Cyclopentadien) En-Reaktionsprodukte (keine (2+4)-Cycloaddukte), mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ein (2+2)-Cycloaddukt sowie mit Silylaziden ($^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$) bzw. mit N_2O (2+3)-Cycloaddukte gebildet. Das nachfolgende Schema faßt die aufgefundenen Reaktionen zusammen:



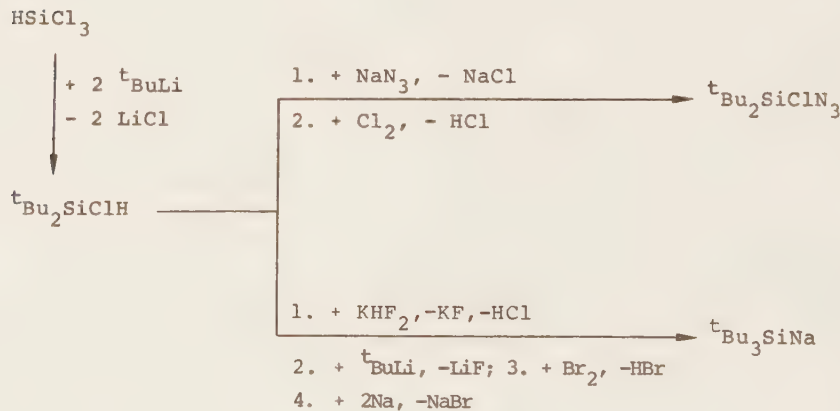
3. Darstellung und Charakterisierung des metastabilen Silanimins $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und seiner Donoraddukte

Das blaßgelbe, feste, unter Normalbedingungen metastabile und extrem wasserempfindliche Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ entsteht durch Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ mit $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ in Bu_2O bei ca. -50°C :



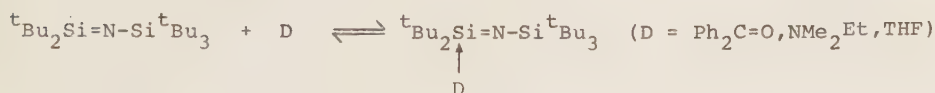
Mit dieser Verbindung konnte erstmals ein unter Normalbedingungen stabiles Silanimin isoliert werden.

Die benötigten Vorstufen $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ und $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ wurden wie folgt synthetisiert:



Der ungesättigte Charakter der $\text{Si}=\text{N}$ -Bindung zeigt sich in dem durch Röntgenbeugung ermittelten kurzen Bindungsabstand (vgl. Kap.2.1.2.1), der hohen Lage der IR-Frequenz (vgl. Kap.2.1.2.3) sowie den chemischen Verschiebungen des Si- bzw. N-Atoms im ^{29}Si - bzw. ^{14}N -NMR-Spektrum (vgl. Kap.2.1.2.2).

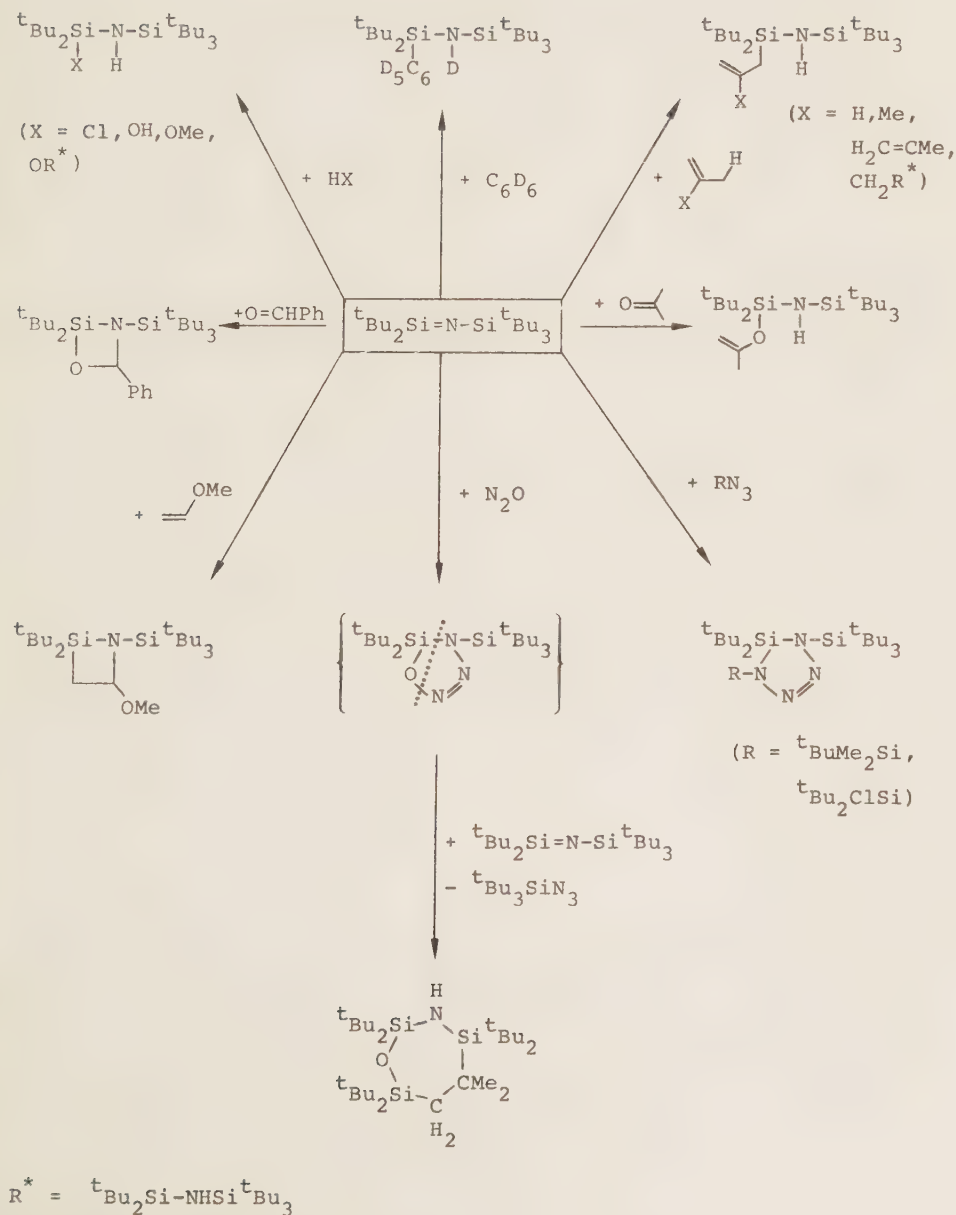
Die bereits beim instabilen Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ vorhandene Tendenz durch Addition von Donoren D die Koordinationszahl des ungesättigten Si-Atoms von 3 auf 4 zu erhöhen, wird auch beim metastabilen Silanimin trotz seiner sterischen Belastung beobachtet.



Die aufgefundenen Addukte zerfallen thermisch wieder in ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und D, wobei die Leichtigkeit der Dissoziation mit zunehmender Lewis-Basizität der Donoren in der Reihe Et_2O , $\text{NEt}_3 < \text{Ph}_2\text{C}=\text{O} < \text{NMe}_2\text{Et} < \text{THF}$ abnimmt (überraschenderweise bildet $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ein Addukt mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$). Die mit der Adduktbildung verbundene Übertragung negativer Ladungsanteile vom Donor auf das ungesättigte Si-Atom in ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ dokumentiert sich in einer deutlichen Hochfeldverschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals des ungesättigten Si-Atoms, die mit steigender Donorbasizität zunimmt (kein Donor: 78.4 ppm; D = $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$: 54.2 ppm; NMe_2Et : 18.1 ppm; THF: 1.08 ppm). Das Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ konnte zusätzlich durch Röntgenbeugung strukturell abgesichert werden (vgl. Kap. 2.2.2.1).

4. Reaktivität des Silanimins ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ und seiner Donoraddukte

Das Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ bildet (ähnlich wie die Addukte ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{D}$) mit H_2O , MeOH und sogar C_6D_6 Insertionsprodukte in die OH- bzw. CD-Bindung, mit Propen, Isobuten, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Aceton En-Reaktionsprodukte, mit Methylvinylether und $\text{PhHC}=\text{O}$ ein (2+2)-Cycloaddukt sowie mit Silylaziden RN_3 ($\text{R} = {}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$, ${}^t\text{Bu}_2\text{ClSi}$) (2+3)-Cycloaddukte. In einigen Fällen führen die Umsetzungen von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ bzw. ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ mit gleichen Reaktanden zu verschiedenen Produkten. So reagiert N_2O mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ bzw. ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ (wohl auf dem Wege über das (2+3)-Cycloaddukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{N}_2\text{O}$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ als Reaktionszwischenprodukte) zu einem Oxaazatrisilacycloheptan (Konstitution s. nachfolgendes Schema) bzw. zu $\text{R}-{}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{O}-{}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ ($\text{R} = \text{Tetrahydro-1-furanyl}$). Die beiden gebildeten Verbindungen sind als Produkte einer Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ bzw. dem Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O} \times \text{THF}$ mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ interpretierbar. Weiterhin reagiert NMe_2Et mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ unter nucleophiler Öffnung des THF-Ringes und Bildung von $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-{}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NHSi}{}^t\text{Bu}_3$ sowie $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Die aufgefundenen Reaktionen zeigt das folgende Schema.



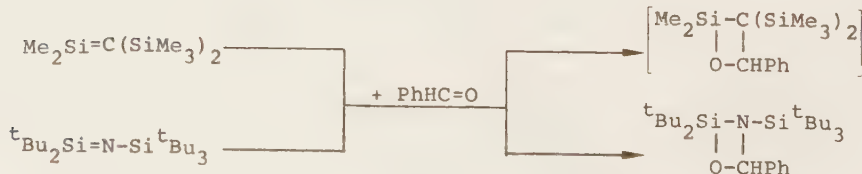
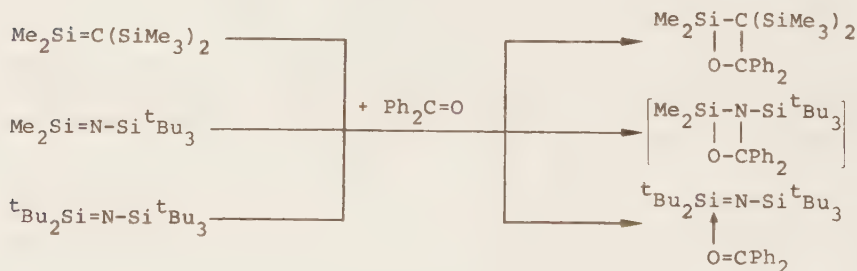
5. Darstellung und Nachweis der instabilen Silanone



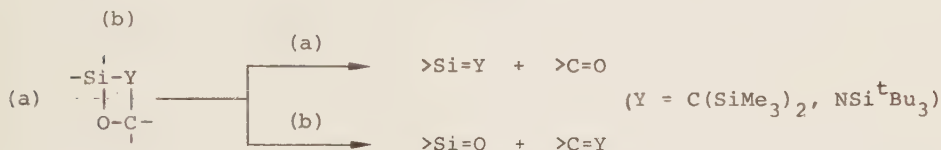
Reaktionen von Silenen mit Aldehyden und Ketonen

Das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bildet mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und wohl auch mit $\text{PhHC}=\text{O}$ die (2+2)-Cycloaddukte (Oxasilacyclobutane)

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{PhRC}=\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{H}$; in ersterem Fall erfolgt primär die Bildung eines (2+4)-Cycloaddukts, das sich thermisch in das (2+2)-Cycloaddukt umwandeln läßt). Die Silanimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ reagieren mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ zum (2+2)-Cycloaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bzw. zum Silaniminaddukt $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow ^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, wobei letztere Verbindung offensichtlich aus sterischen Gründen nicht zum (2+2)-Cycloaddukt weiterreagiert. Demgegenüber setzt sich $\text{PhHC}=\text{O}$ als sterisch weniger anspruchsvolle Oxoverbindung mit $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bereitwillig bereits bei tiefen Temperaturen unter Bildung eines (2+2)-Cycloaddukts um (vgl. folgendes Schema).



Da für die oben aufgeführten Oxa- bzw. Oxaazasilacyclobutane prinzipiell zwei Möglichkeiten der Cycloreversion bestehen, nämlich Spaltung in Silaethen (a) bzw. Silanimin (a) und die entsprechende Oxoverbindung sowie Spaltung in Silanon (b) und Alken bzw. Ketimin wurden Umsetzungen in Ab- bzw. Anwesenheit von potentiellen Fängern für $>\text{Si}=\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, NSi^tBu_3) oder $>\text{Si}=\text{O}$ durchgeführt.

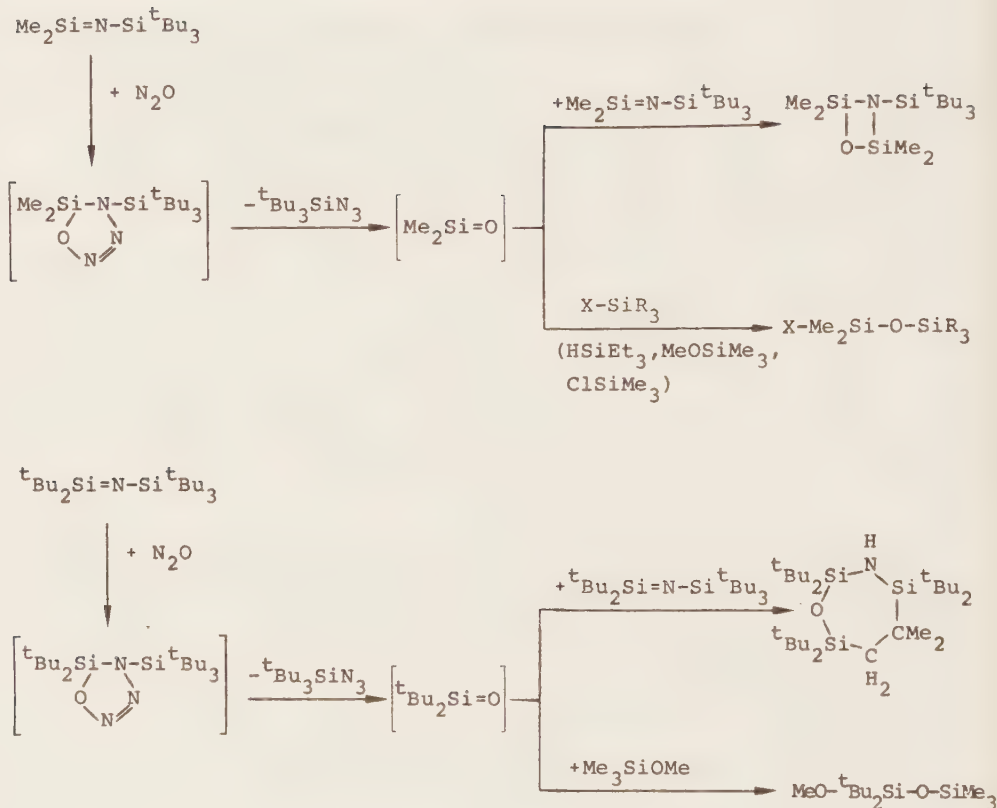


Zwar entstehen bei Thermolysen der Oxa- bzw. Oxaazasilacyclobutane in Abwesenheit von Reaktanden die nach (b) geforderten Alkene bzw. Ketimine, jedoch konnte in Anwesenheit des Silanonfängers Et_3SiH kein Silanonabfangprodukt nachgewiesen werden. Ersetzt man bei den beschriebenen Thermolysen Et_3SiH durch bewährte Fänger für $\text{Si}=\text{Y}$, so bilden sich die entsprechenden Abfangprodukte (z.B.

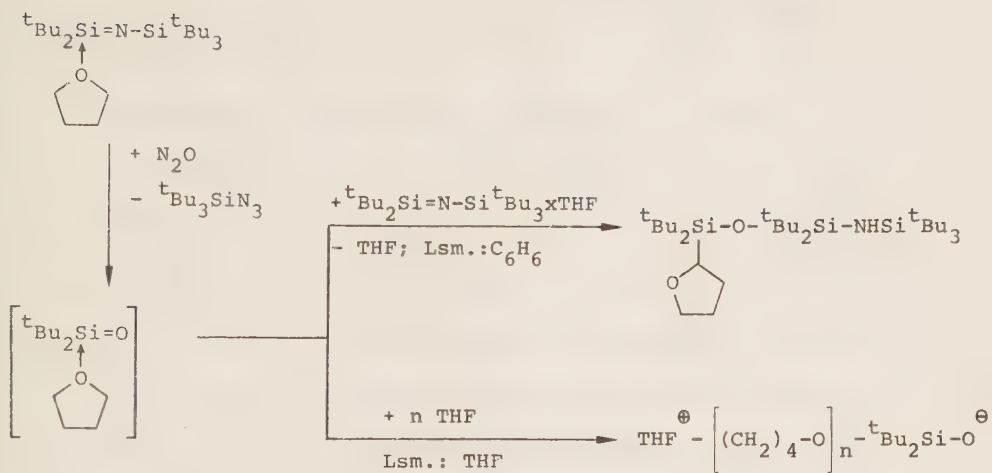
$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O} + \text{MeOH} \longrightarrow \text{Me}_2\text{SiOMe}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ oder
 $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{PhHC}=\text{O} + \text{Me}_2\text{C}=\text{O} \longrightarrow ^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OCMe}=\text{CH}_2)-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3 + \text{PhHC}=\text{O}$). Die intermediäre Existenz von freien Silanonen bei der Umsetzung von Silenen $>\text{Si}=\text{Y}$ mit Oxoverbindungen $>\text{C}=\text{O}$ war somit nicht nachzuweisen.

Reaktionen von Silenen mit N_2O

Die Silanimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bilden mit N_2O offenbar instabile (2+3)-Cycloaddukte, welche unter Mitwirkung der Silanimine in Addukte der Silanone $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ bzw. $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ bzw. $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ übergehen. Wie aus Abfangreaktionen mit den Silanonfängern Et_3SiH bzw. Me_3SiOMe bzw. Me_3SiCl folgt, verlaufen die Umsetzungen der erwähnten Silanimine mit N_2O über freie, instabile Silanone $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ und $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$:



Generiert man ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ aus dem Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ und N_2O in C_6H_6 , so bildet sich offensichtlich das Addukt ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O} \times \text{THF}$, das von überschüssigem ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ abgefangen wird. Erzeugt man demgegenüber ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ aus ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \times \text{THF}$ und N_2O in THF als Solvens, so löst das Silanon eine THF-Polymerisation aus, was auf eine hohe Lewis-Acidität von Silanonen deutet (im Gegensatz dazu sind Lösungen der Silanimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in THF stabil).



Im Falle der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit N_2O konnte freies $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

F LITERATURVERZEICHNIS

1. L.E.Gusel'nikov, N.S.Nametkin, Chemical Reviews, 79(1979)529
2. N.Wiberg, G.Preiner, O.Schieda, Chem.Ber. 114(1981)2087
3. N.Wiberg, G.Preiner, O.Schieda, G.Fischer, Chem.Ber. 114(1981)3505
4. N.Wiberg, G.Preiner, O.Schieda, Chem.Ber. 114(1981)3518
5. G.Preiner, Dissertation, München 1979
6. N.Wiberg, G.Wagner, Chem.Ber. 119(1986)1467
7. G.Wagner, Dissertation, München 1985
8. N.Wiberg, G.Wagner, J.Riede, G.Müller, Organometallics 6(1987)32
9. N.Wiberg, G.Wagner, G.Reber, J.Riede, G.Müller,
Organometallics 6(1987)35
10. N.Wiberg, H.Köpf, J.Organomet.Chem. 315(1986)9
11. N.Wiberg, K.Schurz, J.Organomet.Chem. XXX(1988)
12. L.H.Sommer, C.M.Golino, R.D.Bush, J.Am.Chem.Soc. 96(1974)614
13. N.Wiberg, G.Preiner, Angew.Chem. 90(1978)393
14. N.Wiberg, P.Karampatses, Ch.-K.Kim, Chem.Ber. 120(1987)1203
15. P.Karampatses, Dissertation, München 1985
16. N.Wiberg, P.Karampatses, Ch.-K.Kim, Chem.Ber. 120(1987)1213
17. N.Wiberg, G.Wagner, G.Müller, J.Riede, J.Organomet.Chem.,
271(1984)381
18. N.Wiberg, K.Schurz, G.Reber, G.Müller, J.Chem.Soc.,Chem.
Commun., (1986)591
19. N.Wiberg, K.Schurz, G.Müller, J.Riede, Angew.Chem. 100(1988)XXX

20. U.Klingebiel, R.Boese, J.Organomet.Chem. 315(1986)C17
21. N.Wiberg, G.Preiner, P.Karampatses, Ch.-K.Kim, K.Schurz, Chem.Ber. 120(1987)1357
22. O.Schieda, Dissertation, München 1983
23. H.Köpf, Dissertation München 1985
24. N.Wiberg, K.Schurz, Chem.Ber. 121(1988)XXX
25. E.Kühnel, Dissertation in Vorbereitung
26. N.Wiberg, G.Fischer, P.Karampatses, Angew.Chem. 96(1984)58
27. M.S.Gordon, T.N.Truong, J.Am.Chem.Soc. 108(1986)1775
28. J.Michl, G.Raabe, Chem.Rev. 85(1985)419
29. J.D.Roberts, M.C.Caserio; Basic Principles of Organic Chemistry (1979), W.A.Benjamin Inc.
30. L.Vilkov, L.S.Khaikin, Topics Curr.Chem. 53(1975)25
31. U.Klingebiel, M.Hesse, Angew.Chem. 98(1986)638
32. F.Bickelhaupt, C.N.Smit, Organometallics 6(1987)1156
33. N.Wiberg, A.Simon, H.Borrmann, E.Kühnel, K.Schurz, Z.Naturforsch. 43b(1988)XXX
34. N.Wiberg, G.Preiner, K.Schurz, Chem.Ber. 121(1988)XXX
35. H.Meerwein, D.Delfs, H.Morschel, Angew.Chem. 72(1960)927
36. G.Fischer, pers.Mitt.
37. N.Wiberg, G.Preiner, K.Schurz, G.Fischer, Chem.Ber. 121(1988)XXX
38. N.Wiberg, J.Organomet.Chem. 273(1984)58
39. N.Wiberg, G.Preiner, G.Wagner, H.Köpf, Z.Naturforsch. 42b(1987)1062
40. N.Wiberg, G.Preiner, G.Wagner, H.Köpf, G.Fischer, Z.Naturforsch. 42b(1987)1055

41. W.Ando, A.Sekiguchi, T.Sato, J.Am.Chem.Soc. 104(1982)6830
42. T.J.Barton, G.P.Husmann, Organometallics, 2(1983)692
43. G.Märkl, M.Horn, Tetrahedron Lett. 24(1983)1477
44. W.Ando, A.Sekiguchi, Organometallics 6(1987)1857
45. K.Schurz, Diplomarbeit, München 1982
46. F.Kataoka, N.Shimizu, S.Nishida, J.Am.Chem.Soc. 102(1980)711
47. T.J.Barton, Pure Appl.Chem. 52(1980)615
48. L.H.Sommer, C.M.Golino, R.D.Bush, D.N.Roark, J.Organomet.
Chem. 66(1974)29
49. L.H.Sommer, R.D.Bush, C.M.Golino, G.D.Homer, J.Organomet.
Chem. 80(1974)37
50. L.H.Sommer, C.M.Golino, R.D.Bush, P.On, J.Am.Chem.Soc.
97(1975)1957
51. L.H.Sommer, C.M.Golino, R.D.Bush, J.Am.Chem.Soc. 97(1975)7371
52. T.J.Barton, E.A.Kliner, P.M.Garvey, J.Am.Chem.Soc. 95(1973)3078
53. T.J.Barton, G.Marquart, J.A.Kilgour,
J.Organomet.Chem. 85(1975)317
54. P.B.Valkovich, W.P.Weber, J.Org.Chem. 40(1975)229
55. T.J.Barton, J.A.Kilgour, J.Am.Chem.Soc. 96(1974)2278;
T.J.Barton, J.A.Kilgour, J.Am.Chem.Soc. 98(1976)7231
56. W.Ando, A.Sekiguchi, J.Ogiware, T.Migita, J.Chem.Soc.,
Chem.Comm. (1975)145
57. W.Ando, A.Sekiguchi, T.Migita, J.Am.Chem.Soc. 97(1975)7159
58. L.H.Sommer, C.M.Golino, R.D.Bush, J.Am.Chem.Soc. 96(1974)614
59. L.H.Sommer, D.R.Parker, J.Organomet.Chem. 110(1976)C1

60. M.Ishikawa, T.Fuchikami, M.Kumada, J.Organomet.Chem.
149(1978)37; 133(1977)19
61. A.Streitwieser Jr., S.M.Bachrach, J.Am.Chem.Soc. 107(1985)1186
62. J.M.Davidson, A.Fenton, G.Mannel, G.Bertrand, Organometallics
4(1985)1324
63. N.Wiberg, K.Schurz, G.Fischer, Chem.Ber. 119(1986)3498
64. N.Wiberg, G.Fischer, K.Schurz, Chem.Ber. 120(1987)1605
65. J.Sauer, R.Sustmann, Angew.Chem. 92(1980)773
66. K.N.Houk, J.Am.Chem.Soc. 95(1973)4092; K.N.Houk, J.Sims,
C.R.Walts, L.J.Luskus, J.Am.Chem.Soc. 95(1973)7301
67. G.Märkl, P.Hofmeister, Angew.Chem. 91(1979)863
68. P.V.Alston, R.M.Ottenbrite, J.Org.Chem. 40(1975)1111
69. J.A.Titov, Russ.Chem.Rev. 31(1962)267
70. C.Rücker, D.Lang, J.Sauer, H.Triege, R.Sustmann,
Chem.Ber. 113(1980)1663
71. N.Wiberg, G.Preiner, G.Wagner, H.Köpf, Z.Naturforsch.
42b(1987)1062
72. M.Weidenbruch, J.Organomet.Chem. 141(1977)9
73. H.O.Kalinowski, S.Berger, S.Braun: ¹³C-NMR-Spektroskopie,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984
74. M.F.Shostakovski, K.H.J.Kondrat'ev, Izv.Akad.Nauk SSSR,
Otdel.Khim.Nauk, (1956)811
75. D.Seyferth, R.L.Lambert Jr., E.M.Hanson, J.Organomet.
Chem. 24(1970)647
76. L.Chan, E.G.Rochow, J.Organomet.Chem. 9(1966)231
77. M.Weidenbruch, H.Pesel, W.Peter, R.Steichen, J.Organomet.
Chem. 9(1977)141

78. C.T.West, M.P.Doyle, J.Am.Chem.Soc. 97(1975)3777
79. $t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ lässt sich auch durch 12stündiges Erwärmen eines Gemisches von $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$, KHF_2 und KF im Verhältnis 1:1:0.5 auf 70°C darstellen.
C.Spindler, F-Bericht, München 1986
80. M.Weidenbruch, H.Pesel, Z.Naturforsch. 33b(1978)1465
81. L.H.Sommer, P.M.Nowakowski, J.Organomet.Chem. 178(1979)95
82. L.H.Sommer, D.R.Parker, J.Am.Chem.Soc. 98(1976)618
83. H.Günter, NMR-Spektroskopie, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1973
84. A.Cornu et R.Massot, Complation of Mass Spectral Data (1975)
85. P. von Rague Schleyer, P.D. Stout, J.Chem.Soc., Chem. Commun. (1986)1373

Lebenslauf

Name	: Klaus Schurz
Geburtstag und -ort	: 11.03.1955, München
Staatsangehörigkeit	: deutsch
Familienstand	: ledig
Eltern	: Emil Schurz, Bankkaufmann Hildegard Schurz, geb. Hofmann
1961 - 1965	: Volksschule, Pullach
1965 - 1975	: Theresiengymnasium, München
1975	: Abitur
1975 - 1976	: Grundwehrdienst
ab WS 1976/77	: Studium der Chemie an der Uni- versität München
Mai 1979	: Diplom-Vorprüfung
Mai 1981	: Diplom-Hauptprüfung
Juli 1981 - Juni 1982	: Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Uni- versität München bei Prof. Dr. N. Wiberg
Juli 1982 - Juni 1987	: Doktorarbeit am o.a. Institut bei Prof. Dr. N. Wiberg
Juli 1982 - Jan. 1986	: wissenschaftlicher Mitarbeiter am o.a. Institut bei Prof. Dr. N. Wiberg
seit Februar 1986	: wissenschaftlicher Assistent am o.a. Institut

